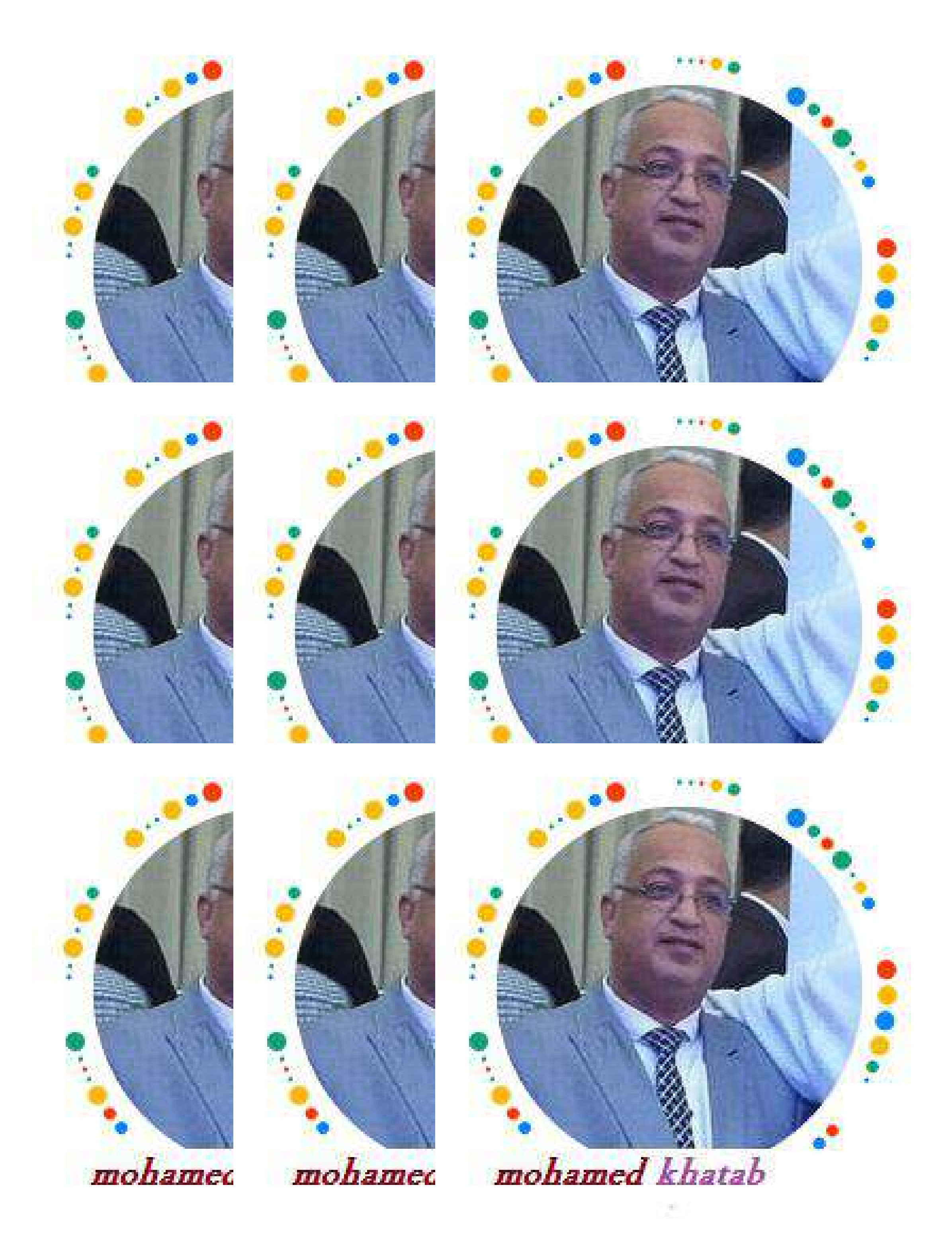
رسائل إلى كيميائية شابة



تحرير أبهيك جوش


mohamed khatab

رسائل إلى كيميائية شابة

تحرير
أبهيك جوش

ترجمة
أ.د. محمد صبري أحمد عبد المطلب
أ.د. محمد محمود محمد أبو علي



رسائل إلى كيميائية شابة

Letters to a Young Chemist

الناشر مؤسسة هنداوي سي آي سي
المشهرة برقم ١٠٥٨٥٩٧٠ بتاريخ ٢٦ / ١ / ٢٠١٧

٣ هاي ستريت، وندسور، SL4 1LD، المملكة المتحدة
تليفون: ١٧٥٣ ٨٣٢٥٢٢ (٠) ٤٤ +
البريد الإلكتروني: hindawi@hindawi.org
الموقع الإلكتروني: http://www.hindawi.org

تصميم الغلاف: منى عز الدين.

الترقيم الدولي: ٩ ١٨٧٧ ٥٢٧٣ ١ ٩٧٨

المحتويات

تمهيد

يجب أن يكون هذا الكتاب مطروحًا للقراءة أمام جميع أعضاء هيئة التدريس الذين يُدَرِّسون الكيمياء على مستوى المدارس الثانوية والكليات والجامعات؛ فهو يخاطب الطلاب الجامعيين في المقام الأول؛ ومن ثَم فهو يسد فجوة مهمة من خلال وجهة النظر التي يعرضها بلغة حوارية فيما يتعلق بمساهمات الكيمياء والكيميائيين المهتمِّين بتحسين حياة البشرية. كُتب كل فصل من الفصول على شكل رسالة إلى «أنجيلا»، وهي طالبة جامعية افتراضية في جامعة كاليفورنيا بسان دييجو، وهو الأمر الذي يشير إلى تحديات مثيرة في المجالات التي يُمثلها المؤلفون، وجميعهم كيميائيون. يستهدف الكتاب أربعة جوانب واسعة النطاق، وهي تطبيقات أساسيات الكيمياء، والكيمياء وعلوم الحياة، والمواد الوظيفية، والكيمياء والطاقة. يتضمن الكتاب عددًا من المساهمات الفردية، التي هي ذات طابع غير رسمي إلى حد كبير ولكنها تتفاوت إلى حدٍّ ما عبر المساهمات السبع عشرة؛ ما يعطي لمحةً عن توجُّه كل مؤلف من المؤلفين. ولإعطاء القارئ لمحةً عن هذا الكتاب، اخترت هنا أمثلة لتوضيح الكيفية التي تعامل بها بعض المؤلفين مع التحدي المتمثل في تحفيز عقل شاب لإدراك حجم الإثارة التي يجدها الكيميائيون في مَبْحثهم. بَيْد أنني أقدم أيضًا بعض التعليقات التمهيدية المستقاة من تجربتي الخاصة بصفتي معلمًا وباحثًا على مدى أكثر من أربعة عقود.

ربما يتميز مَبْحث الكيمياء بحجم الكيانات التي يتناولها بالدراسة والبحث، والتي تتراوح بين الفيزياء التي تدرس الجسيمات الأولية، والأحياء التي تركِّز على الجزيئات الضخمة والخلايا والكائنات الحية؛ لذا، يشير البعض إلى الكيمياء على أنها «علم مركزي». لكن هذا الوصف أعدُّه أنا شخصيًّا غير مناسب؛ ففي كثير من النواحي، يُعَدُّ التخليقُ قلبَ الكيمياء. وعند التفكير في تخليق مواد جديدة، ليس ثمة شيءٌ «مركزي» فيما يفعله

الكيميائيون، كما أن هدفنا لا ينصبُّ على خدمة المجالات الشقيقة، على الرغم من أننا غالبًا نقوم بالتركيب التخليقي الذي قد يخدم هذا الغرض عن قصد أو بالمصادفة. إن هدفنا الجوهري هو فهم تكوين الروابط الكيميائية وكسرها، ونستطيع بذلك ابتكار طرق لتحضير جزيئات جديدة وتراكيب فوق جزيئية، بالإضافة إلى المواد الصُّلبة التي تُعرف الآن باسم الجسيمات النانوية؛ فمن خلال التخليق، يوفر الكيميائيون للمجتمع مواد جديدة يمكن أن تغيِّر طريقة تعاملنا مع مهامِّنا اليومية. وفي أثناء ذلك، نطبِّق طرقًا غير مباشرة لتركيب لقطات متحركة للتفاعلات الكيميائية التي تحدث في معظمها بمقياس فراغي أو زمني صغير للغاية، أو بمعدل سريع للغاية، بحيث لا يمكن رؤيته. ويمكن للمساهمات النظرية تقديم رؤًى كاشفةٍ لدعم النتائج التجريبية وتوسيع نطاقها. وتُعتبر الاكتشافات مثيرةً ومُرضيةً للغاية نظرًا لكمِّ المعرفة التي تُقدمها، ولكنها بقدر ما تُقدمه أيضًا لخدمة المجتمع، فإنها تبرر الإنفاق الكبير للأموال العامة اللازمة لبناء أو شراء الكواشف والأجهزة والمرافق الضرورية لإجراء الأبحاث الكيميائية. هذه الخدمة موضحة بتفصيل مسهب في الرسائل الموجَّهة إلى أنجيلا الواردة في هذا الكتاب، كما يمكن تبيُّنها من خلال المساهمات التعليمية للكيميائيين الذين يشاركون معرفتهم بالكيمياء مع الطلبة لتحميسهم لشغل وظائف في المجالات ذات الصلة، وفيها الطب، والهندسة، وعلم المواد، وعلم الأحياء، وحتى قانون براءات الاختراع، على سبيل المثال لا الحصر.

يقدم هذا الكتاب ذخيرةً كبيرةً لتحفيز أنجيلا كي تتخذ الكيمياء مهنةً لها. ويعرض الكتاب مجموعة متنوعة من الأخبار والروايات الشخصية التي كتبها مجموعة من أعضاء هيئة تدريس الكيمياء الذين يمثلون تقريبًا كل فرع من فروع هذا التخصص، ومجموعة كاملة من مختلف الأعمار والخبرات، ويُعَد تمثيلًا جيدًا لشريحة المرأة. وقد يبرِّر عدمَ مشاركة أعضاء هيئة التدريس في مؤسسات التعليم الأساسي في المقام الأول تركيزُهم على الأبحاث. ثمة العديد من الفقرات الملهمة؛ يكتب البروفيسور كارل وامسر من جامعة ولاية بورتلاند — الذي يؤدي شخصية «العم كارل»، عم أنجيلا، والذي يُعد واحدًا من بين كثيرين في عائلة كبيرة من الكيميائيين تشمل والده البالغ من العمر ٩٧ عامًا، والذي لا يزال يقرأ الدوريات الكيميائية لابنة أخيه الخيالية — فيقول: «الجزيئات والإلكترونات النظيفة ستُنقِذ العالم.» يدور موضوع الرسالة حول الطاقة، وينصبُّ التركيز على تحويل الطاقة الشمسية، وهو موضوع متداوَل بكثرة بين الطلاب اليوم. ويطلب العم كارل — متبعًا أسلوبًا تكتيكيًّا اكتسبه من الراحل ريك سمولي في إلقاء خُطبه على مسامع جمهوره —

من أنجيلا والقارئ وضع قائمة بالقضايا العشر الرئيسية التي يجب معالجتها لتحسين نوعية الحياة بحلول منتصف القرن الحادي والعشرين. وبالطبع، فإنَّ قضية الطاقة واحدة منها، وقد تصدَّرت بالفعل بقية رسالة كارل، لكن يجدر بنا أن نذكر بقية القائمة هنا؛ لأنه في العديد من الحالات، يمكن للمرء أن يدلل على أن الكيمياء ستكون ضرورة من ضروريات النجاح. وهذه القضايا مرتبةً على النحو التالي:

- الديمقراطية.
- المرض.
- التعليم.
- الطاقة.
- البيئة.
- الغذاء.
- السكان.
- الفقر.
- الإرهاب/الحرب.
- المياه.

قد يُفَسَّر المرض كي يشمل تطوير علاجات جديدة، وهو محور رئيسي للكيمياء التخليقية. وقد نُوقِش بالفعل التعليم والطاقة. وترتبط البيئة والغذاء والسكان والمياه ارتباطًا وثيقًا، وتُتَناوَل على عدة مستويات من قِبل الكيميائيين. هذه القضايا العشر هي التي وجدها سمولي من أهم اهتمامات جماهير محاضراته عندما سأل طلابه عنها، كما أنها تتعقب عن كثبٍ اهتمامات طلاب الجامعة الذين يهدف هذا الكتاب إلى إلهامهم. وربما ينبغي على أعضاء هيئة تدريس الكيمياء في محاضراتهم، خاصةً في المستويات التمهيدية، إيجادُ طرقٍ مبتكرة لطرح هذه القضايا وحلولها الممكنة.

لقد تناولت موضوع الكيمياء والطاقة بشكل خاص في أكثر من رسالة وُجِّهت إلى أنجيلا. والفصول الثلاثة الأخيرة، وفيها الفصل الذي اقترحه العم كارل، تُركِّز بشكل خاص على هذا الموضوع؛ إذ تُعرَض بيانات كميَّة مثيرة للاهتمام حول كمية الطاقة التي تصل إلى الأرض من أشعة الشمس، وعلاقتها بالاحتياجات العالمية من الطاقة لكوكبنا على مدى العقود القليلة القادمة، والتكنولوجيات الحالية والمستقبلية والعلوم التي ابتكرها مجتمع

الكيمياء لالتقاط أشعة الشمس والاستفادة من الطاقة الشمسية. ووُصِف برنامج «توفير طاقة الكوكب» — الذي أطلقته كلية الكيمياء في معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا، ومعهد كاليفورنيا للتكنولوجيا، والمؤسسات الأخرى — لمعالجة هذه المسألة. ثمة فكرة جذَّابة للغاية، أسمعها كثيرًا من زميلي دان نوسيرا، وتتضمن «تقسيم» الماء إلى هيدروجين H_2 وأكسجين O_2 بواسطة ضوء الشمس في وجود عوامل حفازة مصمَّمة بشكل مناسب. يعمل هذا التفاعل القوي على تخزين الطاقة الشمسية في الروابط الكيميائية H—H وO—O لهذين الجزيئين من أجل إطلاقها واستخدامها لاحقًا عند إعادة تركيبها في خلية وقود لإنتاج الماء، وهو مركب صديق للبيئة، ولتوليد الكهرباء. تشبه العملية شبهًا لافتًا استخدامَ ضوء الشمس في الطبيعة بواسطة النباتات الخضراء، التي تستخدم الماء وثاني أكسيد الكربون والفوتونات الشمسية، لصنع الهيدروكربونات وجزيء الأكسجين، والتي تتحد في المملكة الحيوانية لتزويدها بالطاقة مع إطلاق ثاني أكسيد الكربون والماء مرةً أخرى في البيئة. يكثف الكيميائيون العمل لإنتاج عوامل حفازة جديدة لالتقاط أشعة الشمس بكفاءة، ولتحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية، وتوظيف هذه الأخيرة لتحويل الماء إلى هيدروجين وأكسجين كوسيلة لتخزين تلك الطاقة للتحويل اللاحق إلى الماء والطاقة في وقت و/أو مكان لا يتوافر فيه ضوء الشمس. والاستراتيجيات الأخرى الموضحة في الرسائل الموجَّهة إلى أنجيلا تعزز بعض الأفكار الأساسية ومناقشات علوم الحياة والمواد المذكورة في فصول سابقة من هذا الكتاب. سأنتقل الآن إلى أقسام أخرى.

غالبًا ما تُتخذ القرارات الأكثر أهمية في الحياة من خلال عملية عاطفية لا عملية ذهنية؛ إذا كان الخيار «يُشعِر بأنه صواب»، فإنه عادةً ما يتم اختياره. لكن الأفراد الذين يواجههم المرء على طول الطريق وهم ذوو تجارب شخصية مكثفة غالبًا ما يؤثِّرون في اختيار المهنة عامة، ويؤثِّرون في اختيار اتجاه البحوث بالنسبة إلى العلماء. وثمة رسائل من كلٍّ من ماري آن فوكس، وأبهيك جوش (حيث عملت أنجيلا في مختبره وهي طالبة، ضمن برنامج تبادل الطلاب)، وتيري كولينز؛ توضح جيدًا كيف أن أناسًا بعينهم هم من أثاروا رغبتهم في اهتمامهم بأساسيات الكيمياء وتطبيقاتها. وتحكي الرسالة المدهشة من الأخوين سسلر، وهما جوناثان ودانيال، عن القصة التي اختلقاها حول مرض أنجيلا، وكيف أن الأمر تطلَّبَ جراحةً عندما كانت في السابعة من عمرها. دان — وهو طبيب التخدير المقيم في جامعة كاليفورنيا في لوس أنجلوس في ذلك الوقت — أنقذ أنجيلا من مشكلة نادرة هدَّدت حياتها ظهرت خلال العملية. تصف الرسالة وسائلَ التخدير التي تعمل على إحداث

حالة الغيبوبة وحجب الشعور بالألم، وذلك مع شرح تفصيلي للمبادئ الأساسية للكيمياء التي تُدرَّس في الغالب على مستوى الطلاب الجدد. لا يسع المرء إلا أن يتساءل: هل كان من الممكن لتجربة أنجيلا الشخصية، التي رُويت في رسالة الأخوين سسلر، أن تشجِّع على اختيار مهنة الكيمياء في العلوم الطبية؟ يصف خطاب شيتان خوسلا كيف أن تشخيص أمراض زوجته وابنه أثارَ اهتمامه بأن يُجرِي دراسة تفصيلية لأحد أمراض المناعة الذاتية الناجمة عن تناول الجلوتين.

إنَّ نطاق العلاقة بين الكيمياء وعلوم الحياة واسع وعميق، وتتناول ستٌّ من الرسائل الموجَّهة إلى أنجيلا جوانبَ محددة تختص بدراسة تلك العلاقة، والعديد منها في الأقسام الأخرى من الكتاب يحتوي على معلومات ذات صلة. تُمتعنا رسائل جوديث كلينمان وماري-ألدا جيلز-جونزاليس بدور جزيء الأكسجين في الكيمياء الحيوية، وعلى وجه التحديد كيف طوَّرت الطبيعة أنظمة من أجل اكتشاف ذلك والاستفادة منه. وهناك رسالتان لعالِمَين مختصَّين في الكيمياء العضوية الحيوية، هما ليز نولان (ابنة عم أنجيلا) وكارا برين، يصفان الكشف البيولوجي لأيونات الفلزات المشاركة في تأشير الخلايا، مثل الكالسيوم والزنك. كما يرويان استخدام أيونات الفلزات لاستطلاع صحة الإنسان عن طريق التصوير بالرنين المغناطيسي وأشعة جاما، ولعلاج أمراض مثل التهاب المفاصل والسرطان.

ثمة علاقة أخرى مهمة وموضوعية، وهي العلاقة بين علم الكيمياء وعلم المواد بما فيها تقنية النانو. ثلاث رسائل عُنيت بالمواد الحيوية والجزيئات الضخمة والجسيمات النانوية شملها الجزء الثالث؛ فتبدأ رسالة جذابة من مايكل سيلور بالإشارة إلى محاضرة الفيزيائي ريتشارد فاينمان بعنوان «ثمة حيز كبير في القاع»، التي يرى البعض أنها قد بشَّرت بظهور تكنولوجيا النانو. ثم يحكي سيلور عن كتاب الدكتور سويس بعنوان «عودة قط القبعة!» حيث يُطرح بذكاء مفهوم الحد غير القابل للتجزئة على الأطفال. ثم يناقش «جور-تكس»، نسيج الملابس التي تُرتدى خارج المنزل، وهو نسيج يطرد الماء السائل ولكن ليس بخار الماء، كمدخل آخر إلى العديد من الإنجازات النانوية وفيها النقاط الكمومية، والبلورات الضوئية القائمة على السليكون، و«الديدان النانوية» المستخدمة في اكتشاف الأورام داخل الجسم.

في الختام، يبدو من المناسب ملاحظة أن نشر هذا الكتاب في عام ٢٠١١ يتزامن مع السنة الدولية للكيمياء، وهو الوقت الذي يحتفل فيه العالم بـ «إنجازات الكيمياء وإسهاماتها

من أجل رفاهية البشرية»، كما ذُكِر بالتفصيل في موقع السنة الدولية للكيمياء على شبكة الإنترنت؛ ففي حين أن السنة الدولية لعام ٢٠١١ تنظر إلى الإنجازات التي تحققت، فإن هذا الكتاب باقة مجمَّعة تطلُّعية للمستقبل، تمنح التحفيز والتشجيع للجيل القادم من الكيميائيين الذين يجب على المجتمع أن يعتمد عليهم للإسهام في حل المشكلات وتوفير الاكتشافات الرائعة المطلوبة للتعامل مع قضايا سمولي العشر، وكثير غيرها. يَدين المجتمع بامتنان لأبهيك جوش لإلهامه فيما يتعلق بتصوري لهذا المشروع، ولإصراره على التأكيد على تجميع الرسائل في إطار زمني معقول، خاصة بالنظر إلى الجداول الزمنية المزدحمة لكل المؤلفين. ومن المؤكد أنهم، مثلي، يشتركون في شغفِ أبهيك بالكيمياء ومستقبلها. نأمل أن يجد مجتمع القراء، وفيه الطلاب والمعلمون والجمهور بوجهٍ عام، أن الجهود المبذولة جديرة بالاهتمام.

ستيفن جيه ليبارد
قسم الكيمياء، معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا، كامبريدج،
ولاية ماساتشوستس ٠٢١٣٩، الولايات المتحدة الأمريكية

مقدمة

تجوَّلْ داخل مكتبة كبيرة في الجوار، وانتقلْ إلى قسم العلوم المبسَّطة، كما فعلت أنا في السنوات القليلة الماضية عددًا لا يُحصى من المرات، ومعظمها في الولايات المتحدة. من المحتمل أن تجد هناك العديد من الأرفف المخصصة للفيزياء وعلم الأحياء. على النقيض من ذلك، فمن المرجح أن تكون مجموعة كتب الكيمياء صغيرة، على نحوٍ مُحزِن، وقد لا تتعدى كتابًا أو كتابين عن ماري كوري (والذكرى المئوية لحصولها على جائزة نوبل في الكيمياء سنة ٢٠١١، التي عُدَّت السنة الدولية للكيمياء)، والجدول الدوري، وما شابه ذلك. وهي موضوعات مهمة، لكنها تكاد لا توصل شيئًا من الحماس الذي يشعر به الكيميائيون المعاصرون تجاه تخصُّصهم، خاصةً فيما يتعلق بمستقبل هذا التخصص. كما أن أدب العامة لا ينصف المساهمات الهائلة التي قدمتها الكيمياء ولا تزال تصب في مصلحة البشرية؛ ومن ثَمَّ فإن هذا الكتاب جهد مبكر لسد الفجوة الكبيرة في أدبيات العلوم المبسَّطة.

إنَّ المفاهيم الخاطئة حول أهمية الكيمياء ودورها وافرة؛ فغالبًا ما يُعلَن عن المنتجات الاستهلاكية على أنها «خالية من المواد الكيميائية»، كما لو أن المنتجات الصحية ليست مصنَّعة من مادة عادية. ومع ذلك، فإن الجهل بالكيمياء يتجاوز الاهتمام العام (وجزء كبير منه مبرَّر) بشأن التلوث، والمواد المسبِّبة للسرطان، والمطفرات، وما إلى ذلك. ونشرت مجلة الإيكونومست المحترمة عددًا من الأمثلة الفاضحة. ونظرًا لأن الجدول الدوري قد اكتمل بشكل أساسي، باستثناء بعض العناصر الفائقة الثقل التي تظهر بشكل عابر، فإن المجلة تدَّعي بسبب ذلك أن الكيمياء فقدت «جاذبيتها». وكذلك ما حدث في السنوات الأخيرة، عندما ذهبت جائزة نوبل في الكيمياء إلى موضوع يُعنى بالعلاقة المتبادلة بين الكيمياء والأحياء، نظرت مجلة الإيكونومست إلى المسألة على أنها طريقة لجأت إليها لجنة

جائزة نوبل لمنح جائزتين في علم الأحياء. وتخيَّل الصدمة التي شعر بها فريق العمل المعني بالعلوم في المجلة عندما لم يُكتفَ بمنح جائزة نوبل في الكيمياء لعام ٢٠١٠ للتطورات الأساسية في مجال التخليق العضوي (تفاعلات الازدواج المحفَّز بالبلاديوم)، بل ذهبت أيضًا جائزة نوبل في الفيزياء إلى موضوع ذي توجه كيميائي، وهو اكتشاف الجرافين. حسنًا، نكتفي بهذا القدر عن مجلة الإيكونومست؛ فقد أردت ببساطة أن أوضح أحد المفاهيم الخاطئة الأكثر خطورةً الموجودة على الساحة. وللأسف، ثمة الكثير منها.

وللأسف، لا يقتصر الأمر على الصحفيين المختصِّين بالمجال العلمي الذين لا تكون لديهم في بعض الأحيان دراية كافية بالكيمياء. غالبًا ما يسألنا الفيزيائيون وعلماء الأحياء: ما التحديات الكبرى في الكيمياء؟ ونرد بأن ثمة العديد من التحديات؛ فقبل عدة سنوات (طبقًا لما أوردته دورية كيميكال آند إنجينيرينج نيوز، عدد ٧ أغسطس ٢٠٠٠)، جمع البروفيسور ستيفن ليبارد قائمة تتضمن نحو عشرين تحديًا من هذه التحديات الكبرى (في الواقع، هذا جزء من السبب الذي دفعني إلى أن أطلب من ستيف أن يكتب تمهيدًا لهذا الكتاب)، على الرغم من اعترافه بأن ثمة الكثير غيرها. وعلى عكس الفيزيائيين، فإننا لا نبحث عن وضع نظرياتٍ عن كل شيء، لكنه ليس بالأمر الذي نخجل منه، بل إنه علامة على أن علمنا زاهر ونابض بالحيوية ويزخر بالمسائل المثيرة التي ستتحدى أذكى العقول لأجيال قادمة. وحتى الممارسون للمجالات الوثيقة الصلة مثل الكيمياء الحيوية يفشلون في بعض الأحيان في إدراك قيمة أساسيات الكيمياء. منذ وقتٍ ليس ببعيد، قرأت حديثًا صحفيًّا أُجريَ مع بيولوجي وتربوي شهير في مجلة مشهورة أيضًا، ذكر فيه أنَّ موضوعات مثل الكيمياء غير العضوية اختفت تمامًا من الوجود! هل أصبح فعلًا ٩٥٪ من الجدول الدوري غير جدير بالدراسة؟ وكان أول رد فعل لي أن هذا ادعاءٌ سخيف للغاية لا يستحق أن يتكبَّد المرءُ عناءَ الرد عليه. لكنني أدركت أنه يجب علينا الرد والتفنيد. وهذا ما نتناوله في عدة فصول في هذا الكتاب؛ حيث نوضح أن دراسة أساسيات الكيمياء لا تزال عملية قائمة ومُفعَّلة.

لماذا لا تحظى الكيمياء بالاهتمام المناسب في وسائل الإعلام العامة؟ إنه ليس بسؤال سهل الإجابة؛ لأن السبب غالبًا ما يكون صعب التحديد. لكن من الواضح، على أي حال، أن الكيميائيين لم يبذلوا جهدًا — بالقدر نفسه الذي نجده عند الفيزيائيين وعلماء الأحياء — لنقْل الاهتمام بعالَم الجزيئات إلى العامة؛ فقد اعتُبرت لغة الكيمياء المتخصصة الفريدة من نوعها عائقًا أمام ذلك، وكذلك طبيعة المجال التي تميل إلى التفصيل. إنَّ اكتشاف

كاشف فلز انتقالي ينشِّط (أي يتفاعل مع) رابطة C–H أو C–F خاملة بطبيعتها يُعد ممارسةً مبهرة حقًّا لا تقل فيما تستحقه من اهتمام عما قد يوليه شاب ذكي من اهتمام بنشأة الكون على سبيل المثال. على الكيميائيين أن يتقبلوا الأمر ويتحملوا العناء لتقديم شرح أفضل للعمل الذي يؤدونه والسبب في الأهمية التي يحظى بها على المستوى العلمي ولماذا يُعد أمرًا مُجزيًا ومُرضيًا على المستوى الشخصي. إذا وجد العامة متعةً في القراءة عن الثقوب السوداء ونظرية الأوتار — وهي موضوعاتٌ يصعب تناولها — فمن المؤكد أن القليل منهم سيكون لديه اهتمام بقراءة مقال عام (أو حتى كتاب) عن تنشيط الرابطة C–H، على سبيل اختيار مثال عشوائي إلى حدٍّ ما على إحدى مسائل الكيمياء المهمة.

في الفصول السبعة عشر التالية، حاولت أنا وزملائي المشاركون أن نحقق هذا الهدف على وجه التحديد، وهو شرح أبحاث الكيمياء المهمة بلُغة سلسة وفي المتناول. وقد فعلنا ذلك في شكل رسائل إلى فتاة افتراضية، تُدعى أنجيلا، وهي طالبة في جامعة كاليفورنيا في سان دييجو، وراسلتْنا تطلب معلومات عن فرص العمل في مجالات الكيمياء المختلفة. وتشكِّل الردود التفصيلية على لسان مراسليها الجزءَ الرئيسي من الكتاب. إن رؤية ستيف ليبارد الشاملة وإدراكه لمستقبل الكيمياء جعلاه الشخص المثالي لكتابة التمهيد، وهي دعوة تكرَّم بقبولها. وفي مقدمته، يقدِّم عينةً لما يمكن أن يتوقع القارئ إيجاده في هذا الكتاب. وبالنظر إلى العمل الممتاز الذي قام به ستيف، سأحجم عن التعليق على كل فصل على حدة. وبدلًا من ذلك، سأتحدث بإيجاز عن نشأة الكتاب.

أصبحت الكتب التي تحمل عنوان «رسائل إلى ... شاب/شابة» نوعًا قائمًا بذاته. وبالطبع، فإن أول كتاب من سلسلة الكتب هذه هو كتاب «رسائل إلى شاعر شاب» لراينر ماريا ريلكه، بَيْد أن ثمة عدة كتب أخرى تثقيفية ومفيدة. وقد جعلني نشر كتاب «رسائل إلى رياضي شاب» لإيان ستيوارت قبل بضع سنوات أُغفل بكل أسف كتابًا مشابهًا لطلاب الكيمياء ودفعني إلى وضع تصوُّر للكتاب الحالي. وفي الوقت نفسه تقريبًا، ظهر كتاب ناتالي أنجير بعنوان «المبادئ: جولة في أساسيات العلم الجميلة» وكتاب بيل بريسون بعنوان «موجز تاريخ كل شيءٍ تقريبًا». لقد أحببت هذين الكتابين، لمضمونهما وأسلوبهما الأدبي على حد سواء. وأردت أن أقدم شيئًا للكيمياء يماثل ما قدمته أنجير وبريسون للعلم بوجهٍ عام، لكن للأسف، لم أكن في وضع يسمح لي بذلك. فمع الانشغال التام بالتدريس وفريقٍ بحثي متوسط الحجم، لم يكن لدي الوقت الكافي لتأليف كتاب، ناهيك عن كتاب في العلوم المبسَّطة. وكان أفضل ما فعلته بعد ذلك أنني توجهت إلى أصدقائي وزملائي،

وكان من بينهم الكثير على الساحل الغربي للولايات المتحدة (وهو المكان الذي نضجتُ فيه بوصفي كيميائيًّا والذي ما زلت أزوره بانتظام)، وأخبرتهم بفكرتي عن وضع كتاب على غرار كتب الرسائل تلك وسألتهم إن كان في مقدور كلٍّ منهم المساهمة بفصل في هذا الكتاب. وأذهلني الرد الإيجابي عمومًا الذي لاقيته؛ فقد رحَّب كبار الأساتذة المخضرمين وشباب الأساتذة المساعدين على حد سواء، فضلًا عن كل التدرجات الواقعة بينهما، بتخصيص وقتٍ خارج جدول أعمالهم المزدحم للمساهمة في الكتاب. من الواضح أن ثمة دافعًا قويًّا نحو تعليم الجيل القادم من العلماء والتواصل معهم على نحوٍ إيجابي؛ ومن ثَمَّ فإن هذا الكتاب — على عكس الكتب الأخرى — هو نتاج جهد مشترك لعدة مؤلفين. قد نفتقر إلى شيء من الحاسة الأدبية لأنجير وبريسون، بَيْد أننا — بوصفنا علماء ممارسين — نأتي بعلم مباشر مستقًى من المصدر الأصلي، وهو ما يُفترض أنه أمرٌ مميَّز وجذَّاب في حد ذاته.

فيما يلي بضع كلمات عن أنجيلا، بطلة الكتاب. إن شخصيتها عبارة عن توليفة لمجموعة من الطلاب الشباب — رجالًا ونساءً على حد سواء — الذين قابلتهم ودرَّست لهم عبر السنين. وعندما أرسم ملامح الشخصية، فهي تنحدر من خلفية اجتماعية متواضعة إلى متوسطة؛ فوالدتها هي مدرسة اللغة الإنجليزية في إحدى المدارس الثانوية، ويحترف والدها رعاية الحدائق. وهي الأخت الكبرى لثلاثة أشقاء، وهي تذكر جيدًا بعض المصاعب المالية التي واجهت عائلتها خلال مرحلة شبابها؛ ولذلك فهي تقدِّر كثيرًا وضعها الحالي كطالبة جامعية في جامعة كاليفورنيا في سان دييجو. وبوصفها طالبة متحمسة وذكية، فقد شاركت بنَهم في البحث الجامعي. وخارج الكلية، تستمتع بقضاء الوقت مع الأصدقاء والعائلة والأجواء الخارجية الرائعة في جنوب كاليفورنيا. ومن نواحٍ عديدة، فهي مثل الآلاف، إن لم يكن الملايين، من أبناء جيلها في جميع أنحاء العالم. تحب العلم ولكنها تقدِّر أيضًا أهمية أن تعيش الحياة بكامل تفاصيلها. وجد عدد من المؤلفين، وأنا منهم، أنه من الطبيعي أن يزعم معرفته الشخصية بها (في عالمنا المختلَق إلى حد ما). وبالنسبة إلى الكثير منا، فلا يختلف وضعها عن وضع الطفل، أو الحفيد/الحفيدة، أو الأخ/الأخت، أو ابن/ابنة العم، أو الطالب المفضَّل، وغيرهم، بالنسبة إلى الكثيرين منا. فبينما كنت أكتب فصلي، تساءلت مرارًا وتكرارًا إن كان بإمكاني إسداء النصيحة نفسها لابني البالغ من العمر خمسة عشر عامًا، وهو الآن طالبٌ في المرحلة الثانوية، ويرى العلم جذَّابًا، ولكنه، مثل أنجيلا، غير متأكد من إمكانية أن يكون العلم جزءًا من حياتنا أو الكيفية التي يمكن أن يكون بها كذلك. وأستطيع أن أقول بصراحة إن الإجابة كانت «نعم» مدوِّية. وأنا على يقين أن الشيء نفسه ينطبق على جميع المؤلفين المشاركين معي.

ما الذي يجعل الكيمياء مهنة جديرةً حقًّا بأن نمارسها؟ مما لا يمكن إنكاره أنها ليست أسهل المهن على الإطلاق، ولكنها بالنسبة إلى عدد من الناس مهنة مثيرة على نحوٍ مذهل وتُشعرهم بتحقيق الذات. وكما ذكرنا في التمهيد الذي كتبه ستيف وفي عدد من الفصول، فإن الكيمياء هي المفتاح لحل العديد من المشاكل الأكثر إلحاحًا اليوم مثل المرض والطاقة والإمدادات الغذائية. وفي الوقت نفسه، سيكون من الخطأ النظر إلى الكيمياء باعتبارها ضربًا من الخدمة المركزية للمشروعات العلمية التقنية. وثمة اكتشافاتٌ مذهلة تحدث في أهم جوانب الكيمياء بوتيرة متسارعة. وأنصح بالتمتع بتصفح سريع لعدد أخير من مجلة الجمعية الأمريكية للكيمياء أو دورية أكونتس أوف كيميكال ريسيرش، أو الأفضل من ذلك (إن أمكن)، حضور اجتماع وطني للجمعية الأمريكية للكيمياء والاستماع إلى بعض المحاضرات الرئيسية في مجالات شتى. وحينها، ستدرك بلا شك أن الكيميائيين يعملون ويعيشون في عالم من الاكتشافات المثيرة التي تُحدِث تحولًا في طريقة نظرتنا إلى عالَم الجزيئات وتعاملنا معه، بل والحياة نفسها في واقع الأمر.

نظرًا للكيفية التي ظهر بها هذا الكتاب إلى النور، فإن غالبية مؤلفيه من الولايات المتحدة. ومع ذلك، من المفترض أن يحوز موضوعه الشامل الاهتمامَ من العالَم أجمع. وسواءٌ أكنت تقرأ هذا الكتاب من أمريكا الشمالية أو أوروبا أو أستراليا أو البرازيل أو الصين أو الهند أو روسيا أو أي دولة ناشئة أخرى، فينبغي أن تتمكَّن من فهم الآمال والأحلام المضمَّنة فيه. ولكن ماذا لو كنت تحب العلم ولكنك تعيش في إحدى البقاع الفقيرة من العالم؛ حيث لا يمكن إجراء أبحاث علمية هادفة وذات معنًى؟ لا شك أنه أمرٌ صعب ولست في وضع يسمح لي بتقديم حلول سحرية. ومع ذلك، ثمة علامات مُبشِّرة حولنا. فعمومًا، تنمو الاقتصادات النامية بوتيرة متسارعة؛ وتزداد إمكانات الإنترنت وتأثيره بعمق. وثمة فرص للحصول على منح دراسية في الخارج. وعن نفسي، فإن من أكثر ما يُشعرني بالرضا أن بعضًا من أفضل طلابي ومساعديَّ قد أتوا من أفريقيا، ومنهم من أتوا من بيئاتٍ محرومة تمامًا.

وختامًا، أودُّ أن أشكر مجددًا مؤلفي الفصول على مساهمتهم الكريمة بوقتهم ومشاركة آرائهم وتصوُّراتهم، وكذلك لإيمانهم بقدرتي على إنجاز هذا المشروع. وقد أدخلت تعديلاتٍ تحريرية بعناية واقتضاب للحفاظ على وجهات نظر المؤلفين الأصلية وأساليبهم. وبالفعل، فقد أعرب المؤلفون في بعض الأحيان عن آراء تختلف اختلافًا كبيرًا عن آرائي. كان ستيف ليبارد يقرأ كل فصل قبل أن يكتب التمهيد المحكَم والمدروس الذي وضعه.

ورُوجعت كل الفصول مراجعةً نحوية وأسلوبية من قِبل ثلاثة من مساعديَّ/طلابي، وهم دكتور آدم تشامبرلين، والسيد هانز كريستيان نورهايم، والسيد سايمون لارسن، ولهم مني جميعًا كل شكر وامتنان. ولا يسعني التعبير عن مدى تقديري لأنيتا ليخواني، أحد المحررين البارزين في وايلي؛ فقد وجدت أفكاري أرضًا خصبة في اللحظة التي ذكرتها لها، ومنذ ذلك الحين، كانت اقتراحاتها وكلماتها التشجيعية حافزًا معنويًّا لي على مدار عملية التحرير. لقد جعل كلٌّ من كريستين بونزو، محررة الإنتاج المسئولة في وايلي، ومديرة المشروع جانيت هرونيك، والمهنيون شديدو البراعة، عملية الإنتاج سلسة بل وممتعة!

آمل أن تجدوا هذا الكتاب مفيدًا وممتعًا.

أبهيك جوش

المساهمون

- كارا إل برين، أستاذ الكيمياء بجامعة روتشستر في نيويورك؛ البريد الإلكتروني: bren@chem.rochester.edu.
- بينيلوبي جيه برادرز، أستاذ الكيمياء بجامعة أوكلاند في نيوزيلندا؛ البريد الإلكتروني: p.brothers@auckland.ac.nz.
- سينثيا جيه بوروز، أستاذ الكيمياء بجامعة يوتا في الولايات المتحدة الأمريكية؛ البريد الإلكتروني: burrows@chem.utah.edu.
- ديفيد إيه كيس، أستاذ في قسم الكيمياء وعلم الأحياء الكيميائية، ومعهد سكربيس للأبحاث المعني بإنشاء خريطة شاملة لجميع البنى البيولوجية الماكروجزيئية، جامعة روتجرز؛ البريد الإلكتروني: case@biomaps.rutgers.edu.
- سيث إم كوهين، أستاذ الكيمياء والكيمياء الحيوية بجامعة كاليفورنيا؛ البريد الإلكتروني: scohen@ucsd.edu.
- تيرنس جيه كولين، أستاذ الكيمياء بجامعة كارنيجي ميلون؛ البريد الإلكتروني: tc1u@andrew.cmu.edu.
- ماري آن فوكس، أستاذة في جامعة كاليفورنيا في سان دييجو، وشغلت منصب رئيس الجامعة؛ البريد الإلكتروني: mafox@ucsd.edu.
- أبهيك جوش، أستاذ الكيمياء بجامعة ترومسو في النرويج؛ البريد الإلكتروني: abhik.ghosh@uit.no.
- ماري-ألدا جيلز-جونزاليس، أستاذ في المركز الطبي التابع لجامعة جنوب غرب تكساس في دالاس، البريد الإلكتروني: marie-alda.gilles-gonzalez@ut-southwestern.edu.

- هاري بي جراي، أستاذ في معهد بيكمان بمعهد كاليفورنيا للتكنولوجيا في باسادينا؛ البريد الإلكتروني: hgcm@its.caltech.edu.
- تشيتان خوسلا، أستاذ الكيمياء بجامعة ستانفورد؛ البريد الإلكتروني: khosla@stanford.edu.
- جوديث بي كلينمان، معهد كاليفورنيا للعلوم الحيوية الكمية QB3 في بيركلي؛ البريد الإلكتروني: klinman@berkeley.edu.
- ستيفن جيه ليبارد، قسم الكيمياء، معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا، كامبريدج.
- جون إس ماجيار، أستاذ الكيمياء بكلية بارنارد في برودواي؛ البريد الإلكتروني: jmagyar@barnard.edu.
- إليزابيث إم نولان، أستاذ الكيمياء في معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا؛ البريد الإلكتروني: lnolan@mit.edu.
- مايكل جيه سيلور، أستاذ الكيمياء والكيمياء الحيوية بجامعة كاليفورنيا في سان دييجو؛ البريد الإلكتروني: msailor@ucsd.edu.
- دانيال آي سسلر، أستاذ في قسم بحث النتائج في مستشفى كليفلاند كلينك في الولايات المتحدة الأمريكية؛ البريد الإلكتروني: ds@or.org.
- جوناثان إل سسلر، أستاذ الكيمياء والكيمياء الحيوية بجامعة تكساس في أوستن؛ البريد الإلكتروني: sessler@mail.utexas.edu.
- كارل س وامسر، أستاذ الكيمياء بجامعة ولاية بورتلاند؛ البريد الإلكتروني: wamserc@pdx.edu.
- جوناثان جيه-ويلكر، أستاذ الكيمياء بجامعة بوردو؛ البريد الإلكتروني: wilker@purdue.edu.

الجزء الأول

من الأساسيات النظرية
إلى التطبيقات العملية

الفصل الأول

تطبيق العلم على أرض الواقع

ماري آن فوكس
جامعة كاليفورنيا، سان دييجو

ماري آن فوكس هي أستاذة جامعة متميزة في مادة الكيمياء وهي الرئيس السابع لجامعة كاليفورنيا في سان دييجو. حصلت على بكالوريوس العلوم في الكيمياء من جامعة نوتردام، كما حصلت على دكتوراه في الكيمياء من كلية دارتموث. بعد تعيينها من قِبل مؤسسة العلوم الوطنية كباحث ما بعد الدكتوراه في جامعة ماريلاند، التحقت بهيئة التدريس في جامعة تكساس؛ حيث عُيِّنت في نهاية المطاف أستاذ كرسي واجنر ريجان وشغلت منصب نائب رئيس الجامعة للأبحاث. وشغلت منصب رئيس جامعة وأستاذ جامعة متميز في جامعة ولاية كارولاينا الشمالية قبل أن تشغل منصبها الحالي. وقد كُرِّمت وطنيًّا ودوليًّا نظير مساهماتها في أبحاث الكيمياء، وتدريس العلوم، وخدمتها المبتكرة للتعليم العالي. وهي عضوة الأكاديمية الوطنية الأمريكية للعلوم، والأكاديمية الأمريكية للفنون والعلوم، والجمعية الأمريكية للفلسفة، وعملت في مجلس العلوم الوطني ومجلس مستشاري الرئيس الأمريكي في العلوم والتكنولوجيا. وقد حصلت على ١٢ درجة فخرية.

عزيزتي أنجيلا

يسعدني سماع أنك أمضيت صيفًا رائعًا في العمل بمختبر الكيمياء! ولا شك أنَّ الجمع بين تلك الخبرة ودراستك في الخارج في مكانٍ جميل كالنرويج أمرٌ رائع حقًّا. إنه تغييرٌ واضح لفتاةٍ من جنوب كاليفورنيا.

أحسبُ أنَّكِ اكتسبت خبرةً إيجابية للغاية، وأظن أنكِ قد أصبح لديكِ حماسٌ عارم تجاه الأبحاث. وما أعنيه بذلك هو ذلك الشعور الذي لا يُوصَف الذي ربما اعتراكِ عندما قمت بتخليق جزيء لم يكن موجودًا من قبل أو عندما كنتِ أول من يتمكَّن في تاريخ البشرية من فهم سبب حدوث تفاعل معين على النحو الذي يحدث به. لا شيءَ يضاهي ذلك الشعور في حقيقة الأمر. وبمجرد أن يعتريك هذا الشعور، ستجدين أنَّ من الصعب عليكِ أن تعيشي حياةً لا يكون الاستكشاف جزءًا منها. إنَّ السعي وراء طرق جديدة للتفكير في الطبيعة هو أمرٌ أشبه بالإدمان، والوصول إلى الهدف من خلال إثبات صحة افتراضك الأصلي حول ما قد يحدث، أو دحضه، سيجعلكِ تواصلين العمل لساعاتٍ طويلة أو لأشهر أو سنوات. وقد يرى أصدقاؤك أنَّ مواصلة العمل طوال الليل أحيانًا ربما تكون ضربًا من الجنون، لكنكِ في قرارة نفسك تعلمين شيئًا لن يفهموه أبدًا.

يسعدني أيضًا سماع أنكِ اخترت متابعة شهادتك الجامعية، وهو أمرٌ ينمُّ عن كثير من السداد وحُسن التمييز، بالنظر إلى قرب جامعة كاليفورنيا في سان دييجو من بيتك وعزمك على إفراد جزءٍ كبير من حياتك للبحث العلمي. وبصرف النظر عن الجمال الطبيعي الذي ينفرد به الحرم الجامعي هناك وحقيقة أنَّ سان دييجو تتمتع بأفضل طقس في العالم على مدار العام، فإنَّ جامعة كاليفورنيا في سان دييجو هي مكانٌ رائع لإجراء دراساتٍ علمية جادة. وقد أعلنت مجلة نيوزويك منذ عامين أنَّ جامعة كاليفورنيا في سان دييجو هي «أنسب مكان لممارسة العلوم» في الولايات المتحدة. ومما يدلِّل على جودة برامج البحث العلمي لدينا أنَّ جائزة نوبل في الكيمياء لعام ٢٠٠٨ قد مُنحَت لأحد أعضاء هيئة التدريس المخضرمين بالجامعة.

وكما هي الحال في معظم الجامعات البحثية على مستوى العالم، ستكون لديكِ فرصة للمشاركة في الأبحاث منذ البداية. وبمجرد إبداء رغبتكِ الصادقة في إجراء بحثٍ جاد، ستتمكنين على الأرجح من العمل مع أحد أعضاء هيئة التدريس الذين يتم تمويلهم جيدًا من قِبل الوكالات المانحة الفيدرالية، وسيتمكَّن البعضُ من تقديم رواتب للطلاب الذين يعملون نصف الوقت، أو ما يقارب ذلك، مع مجموعة بحثية على مشاريعهم البحثية؛

ومن ثَمَّ يمكن أن يساعدكِ أيضًا العملُ في مشروع تحبينه على توفير تكاليف التحاقكِ بكلية أو جامعة مرموقة.

لطالما كانت إحدى أولوياتنا الأساسية في جامعة كاليفورنيا في سان دييجو هي إشراكَ الطلاب الجامعيين في البحث بمجرد إثبات قدرتهم على المساهمة في جهود مجموعة بحثية معينة. ونظرًا لأنكِ قد عملتِ في أحد المختبرات الصيفية بالفعل، فلا بد أنكِ ستكونين على استعداد بمجرد وصولك إلى الجامعة للتواصل مع واحد أو أكثر من الأساتذة الذين يقع عملهم البحثي في دائرة اهتماماتك.

(١) حياتي كباحثة كيمياء

أعتقد أنها فكرة رائعة أن تكون لديكِ الرغبة في اكتشاف المزيد من الفرص في مجالات مختلفة من الكيمياء حتى تتمكني من اتخاذ خيار أكثر استنارةً بشأن الاتجاه الذي ستسلكينه في نهاية المطاف. كان مجالي المفضَّل هو الكيمياء العضوية الفيزيائية، مع التخصص في الكيمياء الضوئية، والكيمياء الكهربائية، وكيمياء المواد. يهدف كل عملنا فعليًّا إلى فهم كيفية حدوث تفاعل معين، بكثير من التفصيل غالبًا. ويشمل ذلك السؤال العلمي حول كيفية أن إحداث تغييرات في البنية التركيبية سيُحدِث تغييراتٍ في التفاعلية الكيميائية، سواءٌ في الحالة الأرضية أو الحالة المثارة لجزيء أو لعائلة من الجزيئات.

وباعتبار أنَّ التفاعلات تحدث من خلال سلسلة من خطوات تكوين الروابط وكسر الروابط، فإن هذا العمل غالبًا ما يشمل مركبًا وَسَطيًّا تفاعليًّا. كما أنَّ الوصف الكامل لتفاعلٍ يحدد معدلات التفاعل (الحركية) وتغيرات الطاقة التي حدثت أثناء استمرار التفاعل (الديناميكا الحرارية). وهذه بالضبط هي نقطة التقاء الكيمياء العضوية مع الكيمياء الفيزيائية. في الواقع، يحدد هذا الوصف الخاص بالتفاعل الكيميائي مجال الكيمياء العضوية الفيزيائية. وتتمثل إحدى الخطوات الرئيسية في تحقيق هذا الوصف في وصف تدفق الإلكترونات والمركبات الوَسَطية التفاعلية التي تتكوَّن على طول مسار التفاعل. بمعنًى أوسع، فإن الكيمياء العضوية الفيزيائية تحدد كيف يمكن للبيئة المحيطة أن تؤثر على معدلات التفاعل عن طريق التأثير في استقرار إحدى الحالات الانتقالية الرئيسية. وفي كثير من الأحيان، يمكن أيضًا عمل نماذج للحالات الانتقالية بمساعدة العمليات الحسابية النظرية واستخدام النظرية للتنبؤ بتفاعلاتٍ كيميائية متطورة. إن العمل مع العلماء النظريين مفيدٌ للغاية من الناحية الفكرية حيث يمكن الاستدلال نظريًّا

على كيفية كسر سلسلة من الروابط الكيميائية وتكوينها؛ ومن ثَم سيكون من الممكن استنباط تحولات كيميائية جديدة.

على الرغم من أنني قضيت الكثير من وقتي رئيسًا لجامعة كاليفورنيا في سان دييجو، فما زلت أستاذ كيمياء في الصميم. وفي تخصصي ذلك، عملتُ مع مجموعة من الطلاب الموهوبين للغاية لدراسة مجموعة متنوعة من المشكلات العضوية الفيزيائية. ومن دواعي فخري على وجه التحديد نجاحنا في تقديم مساهمة كبيرة في تحديد مجال جديد من الكيمياء الكهربائية الضوئية العضوية، الذي ينطوي على مزيج من كيمياء السطوح وكيمياء الحالة المثارة. تضمَّن هذا العمل تخليق جزيئاتٍ جديدة، في الحالات الأرضية والمثارة، وملاحظة الكيفية التي تؤثر بها البنية التركيبية لتلك الجزيئات في التفاعلية الكيميائية اللاحقة. كما أجرينا مجموعةً من العمليات الحسابية النظرية لاختبار تفسيرنا للملاحظات التجريبية. وغالبًا ما كنا نهتم بإمكانية التنبؤ بالخصائص الفيزيائية للمركبات أو المواد التي لم تكن موجودة حتى صنعناها.

يسعدني أن أقول إن أكثر من ٦٠ طالبًا قد أكملوا درجات علمية متقدمة في مجموعتي البحثية، ووضعَ العديد منهم برامج بحثية محترمة خاصة بهم. وبسبب عملهم الجاد، انتُخبت في سن مبكرة نسبيًّا لعضوية الأكاديمية الوطنية للعلوم، وهو شرفٌ عميق لأي عالِم. أفتقد حقًّا الأيام التي استطعت فيها قضاء معظم وقتي مع الطلبة في المختبر.

(٢) تعلُّم إجراء الأبحاث: مبادئ الكيمياء العضوية الفيزيائية

لعلَّ من المفيد لكِ أن تعرفي كيف تطوَّر لديَّ الاهتمام بالخصائص الفيزيائية للجزيئات العضوية. ثمة سلسلة من التجارب البحثية الإيجابية للغاية التي دفعتني في الأساس إلى أن أصبح باحثة كيميائية، ثم عضو هيئة تدريس مستقلًّا في جامعةٍ تُركِّز على الأبحاث.

كانت أول تجربة لي مع أبحاث الكيمياء عندما كنت طالبة في البرنامج الصيفي بدعم من المؤسسة الوطنية للعلوم في معهد إلينوي للتكنولوجيا في شيكاغو. وبصفتي طالبة في برنامج يُسمَّى «تجربة البحث العلمي للطلاب الجامعيين»، أُلحِقت بالمجموعة البحثية للبروفيسور جيري كريسج؛ وبذلك عملت جنبًا إلى جنب مع زملاء ما بعد الدكتوراه، وأعضاء هيئة التدريس الزائرين، وطلاب الدراسات العليا والطلاب الجامعيين. سررتُ جدًّا لأن يتم قبولي في المجموعة بهذا الترحيب، نظرًا لوضعي كطالبة غير متمرسة في البرنامج. كان البروفيسور كريسج مهتمًّا بتحديد كيفية تأثير الأحماض على التغيرات الحادثة في

التحلل المائي لأثيرات الفينيل. وكنا نود تحديد هل كان التحلل يتضمن حامضية برونستيد أم لويس، وكذلك تحديد وسيطات التفاعل الرئيسية التي سنواجهها أثناء حدوث التفاعل. وكان من المنتظر أن يوفر العمل معلوماتٍ مهمة حول كيفية تحفيز الأحماض بعض التفاعلات.

وكانت مساهمتي في المشروع تتمثل في تخليق سيكلوهكسينيل إثيل الإيثر ومراقبة حركية تحلُّله مائيًّا إلى سيكلوهكسانون. وأمكن متابعة معدل التحلل المائي من خلال مراقبة ظهور امتصاص الكيتون الناتج للأشعة فوق البنفسجية. وحددنا بعد ذلك معدلات التفاعل لأثيرات فينيل أخرى، على سبيل المثال، تلك ذات الحلقات الأصغر أو المجموعات الوظيفية الملحقة، وذات الحساسية المرتفعة أو المنخفضة تجاه الأحماض الأخرى. وكان السؤال المطروح هو هل كان حمضٌ عام (H^+) أو حمضٌ خاص (HX؛ حيث X^- عبارة عن أيون معاكس متضمَّن في الحالة الانتقالية الرئيسية) يحث على التسارع الحفزي للمعدلات الملاحَظة. وهو ما أتاح لنا بدوره معرفة كيفية حدوث التفاعل بالضبط. وفي النهاية، أدى هذا العمل إلى نشر أول ورقة بحثية لي في مجلة الجمعية الكيميائية الأمريكية.

بعد هذه التجربة الإيجابية للغاية في إحدى مجموعات الكيمياء العضوية الفيزيائية، أحببت فكرة إجراء تخليقاتٍ بسيطة للحصول على مركبات جديدة يمكن فيها إحداث تغييراتٍ جوهرية في التفاعلية من خلال تغييراتٍ في البنية التركيبية؛ لذا، عندما أُتيحت لي الفرصة للعمل مع البروفيسور روجر بنكلي على مشكلات تتضمن استثارة كيميائية ضوئية، سارعتُ باغتنامها. التفاعلات الكيميائية الضوئية هي تلك التفاعلات التي تحدث بعد امتصاص الضوء. وربما تكون الاستثارة الكيميائية الضوئية أسهل طريقة لإحداث تغيير في التفاعلية بأدنى حد من التغيير في البنية التركيبية؛ ولذلك، تعد الكيمياء الضوئية فرعًا مهمًّا من فروع علم الكيمياء العضوية الفيزيائية.

على الرغم من أن الدكتور بنكلي كان مهتمًّا بالكيمياء الضوئية للكربوهيدرات، فقد اخترت العمل على مركب أبسط تركيبًا، وهو البنزالازين. أردنا أن نقيس المعدلات النسبية لانشطار الرابطة C–N من خلال مراقبة العائد الكمي لاستهلاك مواد التفاعل ولظهور الناتج. كان الهدف الأساسي لهذا العمل هو تحديد تعدد الحالة المثارة المؤدية إلى كل ناتج؛ أي إننا أردنا أن نعرف هل كان ثمة حالة فردية أو ثلاثية متضمَّنة. وقد أثرت المعلومات التي توافرت من معرفة حركية التفاعل بعمق في أبحاثي في بقية حياتي المهنية.

ربما الأكثر أهميةً هي تلك الاجتماعات التي كان يعقدها بنكلي مع أفراد مجموعته البحثية كل ليلة أربعاء في منزله لتناول عشاءٍ بسيط، يتلذذون في نهايته بالعمل معًا لحل

مسألة ميكانيكية محيِّرة. وفي بعض الأحيان، كانت المسائل تنطوي على مركب وَسَطي تفاعلي، وغالبًا شوارد أو شوارد ثنائية تنتجها الاستثارة الكيميائية الضوئية. وبصفتي باحثةً مبتدئة، كان من الصعب عليَّ تخيُّل كيف يمكن أن يلتوي جزيء بشدة لإنتاج مركبات عالية التوتر أو مُعاد ترتيبها الهيكلي. وعمومًا، فقد استخدمنا طريقة دفع الأسهم لتحديد تدفق الإلكترونات الذي يحدد آلية التفاعل.

كان الانتقال إلى هانوفر، بولاية نيوهامبشير، للالتحاق بكلية الدراسات العليا في كلية دارتموث أحد أهم القرارات في حياتي. لم أحظَ فقط بمعلم بارع، وهو البروفيسور ديفيد ليمال، الذي اهتم بتدريس التميز في البحث وبطلابه على حد سواء، ولكن نظرًا لأن البرنامج كان صغيرًا، فقد تمكنت أيضًا من العمل كثيرًا مع أعضاء هيئة التدريس الآخرين الذين يعملون في مشاريع مختلفة تمامًا. وأذكر بإعزاز عملي مع الأساتذة وولتر ستوكماير (كيميائي البوليمرات)، وتشاك براون (متخصص التحليل الطيفي الفيزيائي)، وتوم سبنسر (متخصص في حركية الكيمياء الحيوية)، وجوردون جريبل (كيميائي التخليق العضوي). وبفضل آرائهم القيِّمة، تمكَّنت من إنهاء بحث الدكتوراه بسرعة، في غضون ٣ سنوات؛ ومن ثَم تمكنت من اللحاق بزوجي في واشنطن حيث كان قد عُيِّنَ هناك بعد انضمامه إلى القوات الجوية الأمريكية.

كان المشروع الذي بدأته في مدرسة الدراسات العليا هو تحضير البيرفلوروتراهيدرين، وهو مركب شديد التوتر تظهر فيه أربع ذرات كربون مرتبةً بما يشبه الهرم مع وجود ذرة فلور في كل ركن منها. كان تركيب الجزيء يعني أنه شديد التوتر وذو خصائص فيزيائية مثيرة للاهتمام. عملت لمدة عام تقريبًا في تحضير مختلف السلائف وتطبيق ما تعلمته بالفعل عن الكيمياء الضوئية. واكتشفت بعض الطرق المثيرة للاهتمام للحصول على مركبات متوترة، لكن الهدف ظلَّ بعيد المنال. وكانت هذه هي المرة الأولى التي اضطررت فيها للتعامل مع الفشل في المختبر. ولكن حتى في ظل هذا الفشل، تعلمت درسًا مهمًّا: عندما يكون ثمة مشروع جدير بالاهتمام، ستكون هناك تحديات، وسيكون من المفيد أحيانًا الفشل بسرعة والشروع في مشروع آخر. وقد أتيحت لي الفرصة بالفعل بعد عدة سنوات للتعاون مع صديق ألماني قام بتخليق تترا-(البيو تيل المتشعب) للتتراهيدران، لذلك ظلَّ هذا المشروع قريبًا من قلبي.

في حالتي، كان فشلي في تخليق المركب المستهدف يعني التحول إلى دراسة أزمرة التكافؤ للعديد من عائلات الأرينات المهلجنة. اكتشفت شاردةً ثنائية جديدة ذات تفاعلية

مشتقة من الكلوروبنزين وعدة تحويراتٍ بينية مثيرة للاهتمام بين البيرازين المهلجن، والبيريدازين، والبيريميدينات، إلى جانب تحديد كامل لآليات حدوث التحويرات.

وإلى جانب معرفتي بمجالات واسعة من العلوم، استعنتُ بخبرتي في الدراسات العليا لتعلُّم إدارة الوقت، وكيفية تحقيق التوازن بين مختلف المطالب المتنافسة في حياتي الشخصية والمهنية. كما أنَّ معايير حياة خريجي الكيمياء قد رسَّخت لديَّ جانبًا قويًّا من أخلاقيات العمل الأساسية ظللت أتسمُ به طوال حياتي. فحتى يومنا هذا، يتعجَّب زملائي في الإدارة من طاقتي في العمل، التي هي أمرٌ طبيعي طبقًا لمعايير الكيميائيين.

سأظل دائمًا مَدينة بالفضل لمشرفي البحثي ديفيد ليمال لتشجيعه لي على إدراك ضرورة الاهتمام بالأطفال — ذكورًا كانوا أم إناثًا — كجزءٍ مهم من حياة الأكاديمي لا يمكن التغاضي عنه؛ فقد كان كريمًا حين سمح لي بالعمل لساعاتٍ غير منتظمة مع الاحتفاظ براتبي عندما رُزِقتُ ابني الأول، كي لا أحيد عن المسار الصحيح وأتمكن من إكمال بحثي خلال ٣ سنوات؛ ومن ثَمَّ علمني دروسًا في الحياة لا تقدَّر بثمن. (لاحظت أن هذه الدروس، حتى الآن، غير مفهومة أو غير مطبَّقة من قبل العديد من زملائي المحترفين. وأدهشني ما لاحظته من مدى فعالية بعض زملائي من الذكور والإناث بمجرد أن صاروا آباءً وأمهاتٍ مسئولين عن طفل.) وآمل أن تحظَي بمشرفٍ و/أو زميل في أبحاثك يؤازرك في الفترات الحاسمة والفاصلة في حياتك عندما تتابعين اهتمامك بالعلم. ونصيحة خاصة أن تختاري مرشدك (وزوجك!) بعناية.

بعد ذلك، قبلت منصبًا في برنامج جديد من برامج ما بعد الدكتوراه تابع لمؤسسة العلوم الوطنية، وهو «توظيف البحث لخدمة الاحتياجات القومية» في جامعة ماريلاند. وتماشيًا مع الطبيعة التطبيقية للبرنامج، طوَّرتُ أداةً جديدة لاستخدام التحليل الطيفي الفلورسيني لمراقبة جودة الهواء في الوقت الحقيقي. أدى هذا العمل إلى نشر أول منشور لي في مجلة ساينس، وهي مجلة مرموقة ذات اهتمام واسع النطاق. وشجعتني التجربة أيضًا على التفكير بعمق في الاتجاهات التي كنت أرغب في اتخاذها خلال حياتي المهنية كباحث مستقل.

(٣) التعيين أستاذًا في مادة الكيمياء: إجراء بحوث مستقلة

إنَّ القرار أن تصبحي أستاذًا وتمارسي حياتك المهنية في مجال البحث الأكاديمي يُعد قرارًا مهمًّا؛ فهو يتطلب التزامًا بالعمل مع الطلاب لدراسة جوانب: (١) جديدة، و(٢) مثيرة

للاهتمام، و(٣) مهمة. ولا يمكنكِ تلقِّي الدعم الفيدرالي أو المؤسسي لبحثك إلا إذا كان البحث يستوفي هذه المعايير الثلاثة مجتمعةً. كنت محظوظة لأن مجموعتي البحثية كانت تحظى بتمويل جيد منذ إنشائها؛ فقد قدَّمت مؤسسة العلوم الوطنية، ووزارة الطاقة، ومؤسسة ويلش تمويلًا وفيرًا ومستمرًّا لمشاريعي حالما حصلت على أول وظيفة لي في جامعة تكساس في أوستن.

من واقع الخلفية التي استعرضتها أعلاه، ربما استطعتِ تخمين أنني سأحاول دمج الكيمياء الضوئية أو الكيمياء العضوية الفيزيائية كاتجاهاتٍ رئيسية لبرنامج أبحاثي المستقلة. كنت مهتمةً بالروابط الكيميائية وسرعان ما اتخذت الترتيبات اللازمة لتدريس دورة حول نظرية المدارات الجزيئية والاضطراب مع أستاذ الكيمياء النظرية البارع مايكل جيه إس ديوار. انضممت إلى ندوة حول المراجع لليالي الأربعاء مع أربعة أعضاء آخرين من هيئة التدريس وطلاب الدراسات العليا المشرفين عليهم للعمل على المركبات الوَسَطية التفاعلية، وتأثيرات النظائر، والإجهاد الجزيئي، والأروماتية، والتفاعلات حول الحلقية، وتأثيرات الإلكترونات. كما عملنا أيضًا على التعرف الجزيئي اللاتساهمي وكيمياء الجزيئات الضخمة، التي كانت في ذلك الوقت مجالًا ناشئًا وجديدًا. كما عملنا على الحركية والديناميكا الحرارية، خاصة على نظرية الحالة الانتقالية، مع التركيز على رسومات هاميت ومبدأ هاموند. لقد ساهمت بما أعرفه عن كيمياء الأحماض والقواعد وآليات الكيمياء الضوئية، مع تركيز قوي على الحفز العضوي والإنزيمي. واجتهدنا شخصيًّا في تعلُّم المغناطيسات العضوية والمركبات العضوية الفلزية والمواد مثل البوليمرات والبلورات السائلة. وقبل كل شيء، اهتممنا بتدفق الإلكترونات في آليات التفاعل. كانت التجربة لا تقدَّر بثمن، وأحثُّك بشدة على البحث — كلما يسمح وقتك — عن مجموعة مماثلة أينما تسعين إلى الحصول على درجتك الجامعية.

بدأتُ عملي أستاذًا مساعدًا بحصر المراجع الخاصة بقضايا مهمة لم يُجَب عنها. وكنت مهتمة على وجه التحديد بتلك القضايا التي أُحرِز فيها تقدم مؤخرًا لكنها لم تُكلَّل بالنجاح التام. وبينما كنت أضع هذا الهدف في اعتباري، أدهشني العثور على تقرير أعدَّه فوجيشيما وهوندا من جامعة طوكيو، يفيد بأن تسليط الضوء على سطح شبه موصل مستقر كهروكيميائيًّا يمكن أن يؤدي إلى انقسام جزيء الماء إلى أكسجين وهيدروجين، وهو ما يؤدي بذلك إلى إنتاج وقود قابل للاحتراق من سلائف آمنة ومتوافرة بكثرة. بيد أن الواقع هو أن الجهد المطبَّق كان عاليًا للغاية وأن الكفاءة الكميَّة كانت منخفضة للغاية بما لا يسمح بإجراء تطبيقاتٍ عملية. لقد كان تحديًا مثاليًّا بالنسبة إلى أستاذ مساعد.

كنا نأمل أن نساهم في فهم أساسيات هذا التفاعل المهم مع معالجة عواقبه العملية في الوقت نفسه. وبناءً على ذلك، شرعنا في وصف نقل الإلكترونات عن طريق الحث الضوئي، مع إجراء تطبيقاتٍ تتراوح ما بين النظرية الأساسية وحتى التطبيقات العملية للغاية.

(٤) انتقال الإلكترونات عن طريق الحث الضوئي

لقد ركَّزنا على التحكم البيئي في التفاعلات الكيميائية باستخدام امتصاص الضوء كمحفِّز للسماح بالرصد الطيفي لسلسلة من خطوات تكوين الروابط وكسرها. وكان اهتمامنا ينصبُّ بوجه خاص على الحالات المثارة لما يُعرَف بالمركَّبات الوَسَطية التفاعلية، لا سيَّما تلك التي تنطوي على انتقال الإلكترونات عن طريق الحث الضوئي. كثيرًا ما نستخدم التحليل الطيفي المستحَث بالليزر لمتابعة سير التفاعل في الإطار الزمني المقيس بالنانو ثانية أو البيكو ثانية. وعند إجراء هذا البحث في منظومة متعددة المكونات مهيأة على نحوٍ مناسب، فإنه يوفر أيضًا وسائل عملية جديدة لاستخدام الطاقة الشمسية وتخزينها.

يقدم شكل ١-١ مخططًا بسيطًا لكيفية تفاعل مانح الإلكترون D مع مستقبِل الإلكترون A والمتغيرات التجريبية التي يمكن أن تؤثر في مسار هذا التفاعل البسيط. أولًا: لاحظ أنَّ أيونات الشوارد تنتج من سلائف محايدة. ولفهم التفاعل، يجب أن نكون على دراية بالمركبات الوَسَطية التفاعلية وكيف يمكن أن تؤثر المسافة بين المتفاعلات والنواتج في فعالية كفاءة انتقال الإلكترونات عن طريق الحث الضوئي. وقد اكتُشِف العديد من التطبيقات العملية من خلال تغيير الطاقة وحركية عمليات نقل الإلكترونات بين المانح والمستقبِل (أي التفاعل الأمامي والعكسي). بالإضافة إلى ذلك، استُخدِمت معدلات التفاعلات الكيميائية المستحَثَّة بالليزر هذه لتحديد التأثير الحادث بفعل قطبية المذيب أو تركيب المادة الصُّلبة التي جرى امتزاز نظام A/D عليها. كما قادنا للتفكير بمزيد من التفصيل في اتجاه الجزيئات المرتبطة بالأسطح.

ثم بدأنا في بناء مصفوفاتٍ أكثر تعقيدًا تحتوي على مستقبِلَين A_1 وA_2 لكل مانح D، كما هو موضح في شكل ١-٢. وعند الإثارة الضوئية للمانح أو المستقبل، يحدث انتقال الإلكترون بالحث الضوئي. بعد ذلك، يستطيع الإلكترون الانتقال إلى المستقبِل الثاني، وهو ما ينشئ حاجزًا فيزيائيًّا وعالي الطاقة لإعادة نقل الإلكترون، مما يؤدي إلى تبديد الطاقة الفوتونية الأولية. ومن خلال تثبيط إعادة انتقال الإلكترون، فإن المصفوفات المتكونة من المستقبِلَيْن والمانح تطيل من عمر زوج الأيونات المؤكسدة/المختزلة. ونتيجة لذلك، فإن

انتقال إلكترون واحد

$$D + A \rightleftharpoons D^{\cdot +} + A^{\cdot -}$$

المسافة

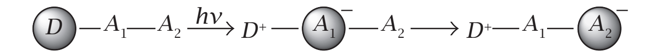
الاتجاه

الذوبانية

مرور الحرارة

شكل ١-١: المتغيرات التجريبية المؤثرة في تفاعلات المانح والمستقبِل.

فرصة ملاحظة تغير ضوئي كيميائي ستزداد بشدة. يستخدم شكل ١-٢ خطًّا مُستقيمًا للإشارة إلى الترابُط بين المانح والمستقبِلَيْن. ويُقصَد من هذا ببساطة الإشارة إلى أن أيَّ عاملِ ربطٍ يمكن أن يفي بالدور، طالما تحقق تتابُع $D–A_1–A_2$.



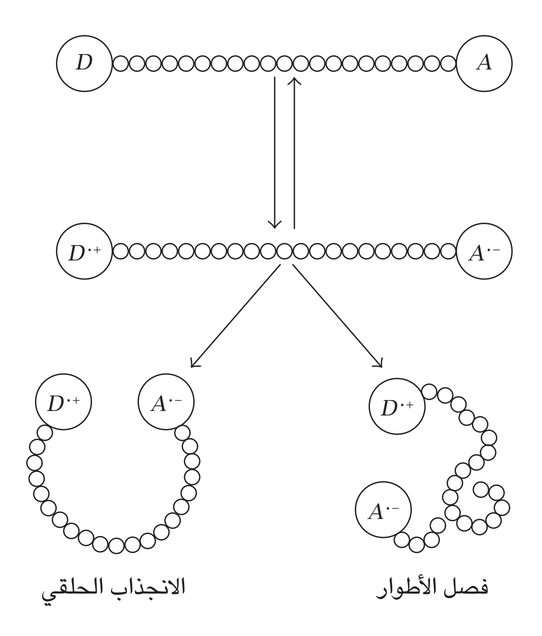
شكل ١-٢: تمثيل تخطيطي لمصفوفة من مانح الإلكترون ومستقبليه.

ما نوع المواد البينية التي يمكن استخدامها؟ يمكننا أن البحث عن نماذج في الطبيعة: فعلى سبيل المثال، تتم عملية التمثيل الضوئي نفسها عن طريق امتصاص الضوء بواسطة زوج خاص من البورفرينات يتم تثبيته بشكل صارم داخل مصفوفة بروتين. ثم يؤدي الحث الضوئي المبدئي إلى انتقال الإلكترونات (كما في شكل ١-٢) إلى موضع آخر ثم إلى غيره. ويؤدي هذا إلى الانتقال الاتجاهي للإلكترون عبر غشاء طبقة ثنائية الدهون، وفي نهاية المطاف يحصر الإلكترون في شكل كينون مختزل، وأخيرًا بواسطة متراكب حديد-كبريت. من المستحيل فهم التمثيل الضوئي، الذي ربما يكون أهم عملية لاستدامة كوكبنا، دون فهم أساسي للمتغيرات التي تتحكم في كفاءة انتقال الإلكترونات بالحث الضوئي واتجاهيته.

لنفترض أن المادة البينية (بين المانح والمستقبِل) هي أكثر مرونة من حيث التكوين الجزيئي عما هو موجود في مركز تفاعل التمثيل الضوئي، كما هو موضح في شكل ١-٣. في ظل هذه الظروف، يجب التحكم في المسافة بين المانح والمستقبِل بحركة السلسلة البينية. وثمة ثلاث حالات موضحة هنا: (١) عمود فقري صُلب يتم فيه التحكم في مسافة الفصل عن طريق التركيب الأصلي، و(٢) عمود فقري مرن تتغير فيه المسافة مع الوقت بعد التنشيط الضوئي باستخدام النبضات، و(٣) حالة تكون فيها قطبية العمود الفقري مختلفة بقدر كافٍ عن القطبية المحيطة بزوج أيونات الشوارد عالية التذاوب وعندها يحدث فصل الأطوار. هذه هي المعايير الهيكلية نفسها التي تُمثل أهداف التصميم الرئيسية في كيمياء البوليمرات الوظيفية. ونتيجةً لذلك، فإن دراسة انتقال الإلكترونات عن طريق الحث الضوئي، عندما تُستحَث بواسطة نبضة ليزر، تقدم نقطة انطلاق ممتازة لاستكشاف مجال مختلف تمامًا من مجالات الكيمياء، وهو البوليمرات ومزائج البوليمرات.

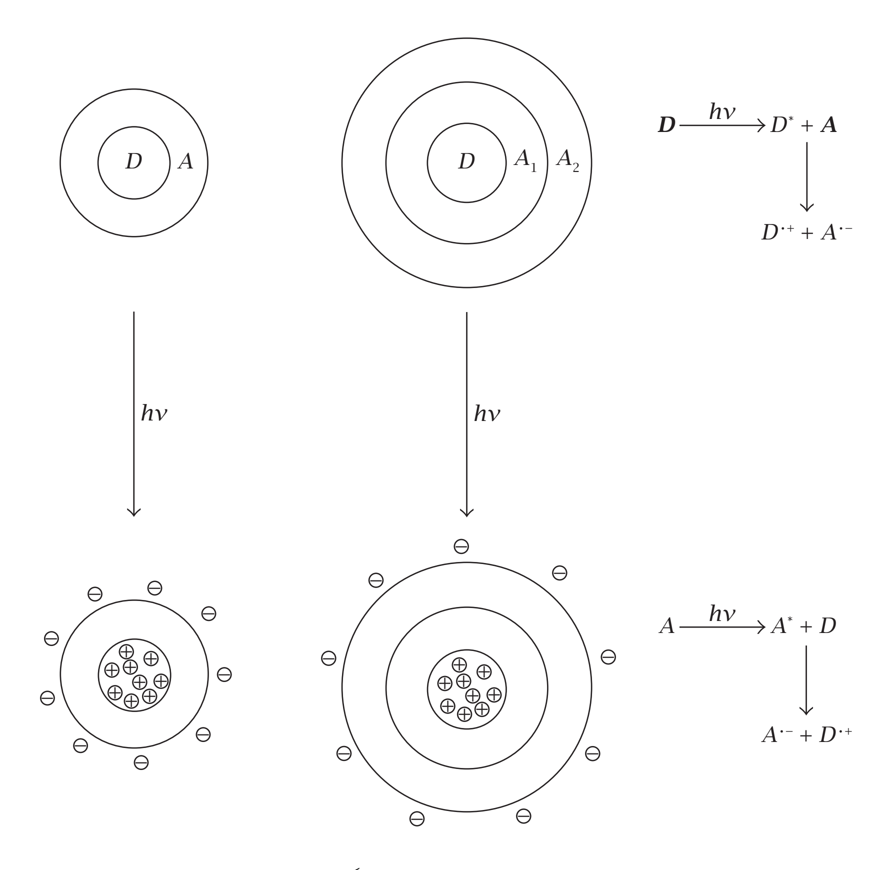
علاوة على ذلك، لا يُشترَط أن تكون المكونات الفردية (التي تُمثِّلها الكرات في شكل ١-٣) مرتبطة تساهميًّا. وفي الواقع، فقد أثبتنا أن البلورات السائلة ذات الجزيئات قرصية الشكل يمكن بالمثل أن تكون بمنزلة دعاماتٍ بينية لانتقال الإلكترونات بالحث الضوئي. وتوضح البلورات السائلة ترتيبًا بعيد المدى ناتجًا عن التراص اللاتساهمي للوحدات الفردية. وفي بعض الحالات، تتم محاذاة مئاتٍ من جزيئات المكونات، وهو ما يؤدي إلى ترتيب يمتد حتى مئات النانومترات؛ لذا، قد يتوقع المرء اختلافاتٍ في نشاط انتقال الإلكترونات بالحث الضوئي على جانبَي درجة حرارة الانتقال بين طور بلوري سائل وغيره.

تُمثِّل الببتيدات مجموعةً أخرى من المواد البينية التي توفِّر وسيلةً لاستكشاف التأثيرات المتعلقة بالتكوين الجزيئي. ولأن الببتيدات يمكن أن تتجمع كحلقات حلزونية أو كشرائح، فإنها تنتج نظامًا جزيئيًّا ضخمًا مماثلًا لنظام البلورات السائلة. وتكون تأثيرات ثنائيات الأقطاب في الببتيدات الحلزونية جَمْعية، بحيث يمكن لثنائي قطب ماكروسكوبي من الطرف الخاص بذرة الكربون –C إلى الطرف الخاص بذرة النيتروجين –N (والعكس صحيح) أن يعزز أو يعارض انتقال الإلكترونات عن طريق الحث الضوئي النبضي.



شكل ١-٣: ديناميكا زوج من المانح والمستقبِل مرتبطَيْن بسلسلة مرنة.

كما لا يحتاج أيٌّ من المانح أو المستقبِل إلى أن يكونا قابلَين للذوبان بشكل متساوٍ في المذيبات القطبية أو غير القطبية. تخيَّل إذا كان المانح عبارةً عن جُسيم نانوي محاط بمستقبِلٍ جرى امتزازه بقوة على سطحه، كما هو مبيَّن في شكل ١-٤. في هذا التركيب المكوَّن من غلافٍ ونواة، يؤدي امتصاص الضوء إلى فصل الشحنات في مسار يمكن مقارنته على نحوٍ مباشر مع ذلك المسار الموجود في المصفوفات الخطية. وستكون المجسَّات الطيفية، لأعمار الأزواج المنفصلة الشحنات وللقياسات المباشرة لمعدل التفاعل العكسي لانتقال الإلكترونات، قياساتٍ مهمة قبل استخدام هذه المواد المختلفة الحجم كمكونات مصنَّعة في أجهزة نانوية. ومع تقدُّم علم النانو، من المرجَّح أن تصبح عملية انتقال الإلكترونات المستحَثَّة بالليزر النبضي تقنية وصفية رئيسية لتحديد الخصائص الفيزيائية كدالة للحجم وتركيب السطح.



شكل ١-٤: الديناميكا الضوئية لمستقبلات مُمتزَّة على جسيم نانوي مانح.

(٥) الكيمياء الكهروضوئية

تنطبق الاعتبارات المذكورة أعلاه أيضًا على المواقف التي يكون فيها المانح والمستقبِل قابلَين للامتزاز على نحوٍ عكسي على سطح مشترك. على سبيل المثال، كان معروفًا منذ أكثر من قرن أن الجزيئات تُمتَز وتُنتَز بشكل عكسي على الأقطاب الكهربائية، ما يؤدي إلى تكوين طبقة غير متجانسة معقدة بالقرب من سطح القطب الكهربائي ذات تركيب مختلف إلى حد كبير بالنسبة إلى المحلول الحجمي الملامسة له. يشير علماء الكيمياء الكهربائية إلى

هذا الفضاء باسم منطقة سطح الإلكترود، أو الطبقة المزدوجة، إذا كان المحلول الملامس هو محلول موصِّل للكهرباء. وتحدث التفاعلات الكيميائية بسهولة في هذه المنطقة حيث يتم فحص جهد القطب الكهربائي من خلال جهد الأكسدة أو الاختزال للمتفاعل. وبعد حدوث تفاعل الأكسدة والاختزال، يحدث التوازن مع المحلول الحجمي المجاور.

تتكون الخلية الكهروكيميائية التي تحدث فيها هذه التحولات من أنود تحدث فيه تفاعلات الأكسدة، وكاثود تحدث فيه عمليات الاختزال، وقطب مرجعي يسمح بقياس الجهد المطبق. وخلال بضعة عقود ماضية، اكتُشِف أنه لا يمكن تحقيق فرق جهد ليس فقط باستخدام بطارية أو مثبِّت جهد، ولكن أيضًا باستخدام الضوء لإنتاج زوج من الإلكترون والثقب عن طريق الإثارة الضوئية لأشباه الموصلات المطعَّمة. ويُطلَق على هذا النوع من الخلايا خلية كيميائية كهروضوئية، ويتحدد سلوكها التحفيزي من خلال جهد الأكسدة للثقب وجهد الاختزال للإلكترون.

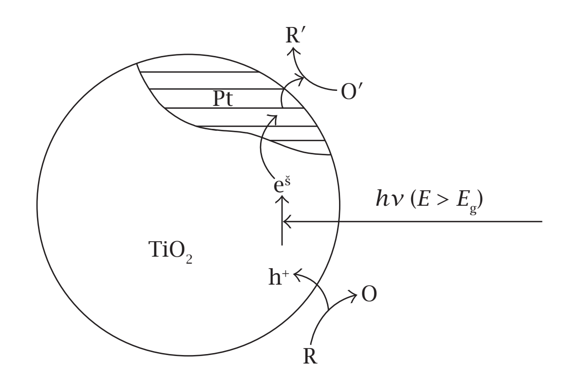
أُجريَ الكثير من الأبحاث لدراسة خصائص أشباه الموصلات المطعَّمة؛ حيث كان ثمة إجماع عام على مدى عدة عقود على أنَّ هذه الخلايا قد تكون مهمة لتحويل الطاقة الشمسية وتخزينها. وقد أنجزنا الكثير من أعمالنا في مجال الكيمياء الضوئية مع زميلي ألين بارد. وكتبنا معًا مقالًا حول إمكانية النظر إلى الخلايا الكهروكيميائية الضوئية على أنها «الكأس المقدسة» لعلماء الكيمياء الكهربائية، ما قد يؤدي إلى انقسام جزيء الماء بكفاءةٍ لإنتاج وقود لنظام الهيدروجين الاقتصادي.

لكل شبه موصِّل، حسب التعريف، نطاق تكافؤ ممتلئ، يتم فصله حسب فرق الطاقة (فجوة النطاق) عن نطاق التوصيل الخالي. وفي الحالة غير المطعَّمة، لا يُلاحَظ توصيل كهربائي إلا من خلال الإسكان الحراري لإلكترونات عالية الطاقة بما يكفي لانتقالها سريعًا عبر فجوة النطاق إلى نطاق التوصيل. وهي عملية غير مواتية حراريًّا وتحدث على نحوٍ متفاوت فقط؛ ولذلك، فإن شبه الموصل غير المطعَّم يكون موصلًا رديئًا جدًّا للكهرباء ويُعتبر بوجهٍ عامٍّ عازلًا.

ومع ذلك، فعندما تطعَّم بأصناف غنية بالإلكترونات، توضع الإلكترونات في نطاق التوصيل، الأمر الذي يؤدي إلى تقليل جهد حواف النطاق، بحيث تنتقل الإلكترونات الزائدة بعيدًا عن سطح أشباه الموصلات إلى العمق. وهكذا تصبح المادة موصلة للكهرباء، ويمكن لقطب كهربائي مصنوع من هذه المادة أن يعمل كمكون كهروكيميائي عادي.

أدهشتنا تعديلات الجهد لهذه الخلايا، ويمكنك إجراء تجربة ذهنية بسيطة: تصوَّر خلية كهروكيميائية ضوئية يتم فيها تقليص السلك الذي يربط أنود شبه الموصل

(ربما أكسيد فلز مثل ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2) والكاثود الفلزي (ربما البلاتينيوم، وهو محفِّز جيد لتوليد الهيدروجين) حتى تصبح الأقطاب المضادة في وضع اتصال مباشر. والآن، كسِّر القطب بحيث يصير عبارة عن مسحوق، وهو ما يصوِّره شكل ١-٥.



شكل ١-٥: جسيم تيتانيوم مغطًّى بالبلاتين مستخدَم كخلية كهروكيميائية ضوئية. يرمز حرف O إلى الصيغة المؤكسَدة لمركب عضوي عام، R.

الآن، استخدِم الفوتونات بدلًا من المطعِّمات على سطح شبه الموصل. عندما يمتص ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 ضوءًا طاقته أكبر من فجوة النطاق (أطوال موجية أقصر من ٤٠٠ نانومتر تقريبًا)، يتم تحريك الإلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. يُنتج هذا الامتصاص زوجًا مكونًا من الإلكترون والثقب. يحتوي هذا الزوج على طاقة أكسدة تُعادل فجوة النطاق الخاصة بشبه الموصل ويمكن أن تسحب إلكترونًا من أي مركب ذي جهد أكسدة أقل إيجابية من +٢ فولت تقريبًا (بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي). تشمل هذه الفئة بشكل أساسي أي مركب عضوي يحتوي إما على شكل ذرة غير متجانسة أو أي شكل من أشكال الاقتران.

تؤدي أيضًا الإثارة الضوئية إلى وضع الإلكترون في نطاق التوصيل، الذي يتساوى تقريبًا من حيث جهد الاختزال والأكسدة مع جهد الاختزال الخاص بالأكسجين الممتز؛ ومن ثَمَّ، يتم تحويل إلكترون نطاق التوصيل إلى فوق أكسيد ممتز؛ ومن ثَمَّ يؤدي احتجاز زوج الإلكترون والثقب إلى بدء سلسلة تفاعلاتٍ بين كاتيون الجزيء العضوي الممتز

وفوق الأكسيد ونواتج انقسامه. وقد سمح لنا هذا المجال، الذي أطلقنا عليه اسم الكيمياء الكهروضوئية العضوية، باكتشاف مجموعة واسعة من التفاعلات الجديدة التي تنبثق من التفاعلية الطبيعية لشاردة كاتيون ممتز. يمكن الاطلاع على مثال سابق عن كيفية حدوث ذلك في مقالٍ نُشر في مجلة الجمعية الأمريكية للكيمياء لعام ١٩٨١ (انظر «قراءات إضافية»)، وهي أول مقال لنا عن التحفيز الضوئي العضوي؛ حيث تحدثنا عن الأكسدة الهوائية العالية الإنتاجية إلى حد كبير للمركبات بدءًا من الأوليفينات وحتى مركبات الكربونيل.

ومن خلال استخدام مساحيق أشباه الموصلات المختلفة المعلقة في سلسلة من المذيبات مع أو بدون جزر معدنية مرسبة، سرعان ما طوَّرنا مجالًا جديدًا بالكامل من الكيمياء العضوية الميكانيكية/الفيزيائية. كما انضم آخرون وشاركوا في توسيع نطاق الأبحاث الخاصة بتحويلات التحفيز الضوئي. وبالإضافة إلى انقسام الماء بالطاقة الشمسية، كما هو مذكور أعلاه، استُخدِم هذا النهج العام للتخلص من الملوثات، وتنظيف تسربات النفط، وكمضاد للبكتيريا في المستشفيات، وتنقية المياه، وتنظيف النوافذ، وكثير غير ذلك. واستُخدِمت مساحيق أشباه الموصلات المعلقة مع محسسات الصبغة الملتصقة أو الممتزة على سطح أشباه الموصلات، كجزيئات مفردة، أو مجمعة، أو حتى على شكل جزيئات متفرعة مشبَّعة بالصبغات. لقد كان من المفيد للغاية رؤية العديد من التحولات الكيميائية المفيدة المترتبة على هذه المبادئ البسيطة.

(٦) نصيحة أخيرة

أنجيلا، أظن أنكِ سوف تكتبين إلى بعض الكيميائيين الآخرين كذلك، وآمل أن يخصصوا بعضًا من وقتهم لإخبارك ببعض التفاصيل عن عملهم. وأتمنى أن تكتسبي بعضًا من الحماس الذي يُعد سمتًا مميزًا للكيميائيين الممارسين. فالكيميائيون يواصلون العمل لساعاتٍ طويلة، ولكن ذلك عادةً لأنهم يحبون ما يفعلونه. ولأن الكيمياء علم مركزي، فمن السهل تطبيق ما تعلمتِه وسوف تتعلمين في مجموعة متنوعة من الأماكن. ومع خلفيتك في الكيمياء، سيكون في إمكانك الانتقال بسهولة إلى علوم الحياة، والطب، والقانون، والسياسة العامة، والإدارة، والتدريس، والخدمة العامة، وكثير غيرها. مَنْ يدري؟ قد ينتهي بكِ الأمر إلى أن تشغلي منصب رئيس جامعة!

أتمنى فقط أن يسمح لي جدولي الزمني بالتعامل مع طلاب البكالوريوس وطلاب الدراسات العليا بدلًا من زملاء ما بعد الدكتوراه فقط. وسأحاول بالتأكيد أن أجد متسعًا لشخص ملتزم مثلك. وأتمنى لكِ دراسةً ناجحة في جامعة كاليفورنيا في سان دييجو. وأطمح إلى أن أمنحكِ شهادتك الجامعية بعد عامين من الآن.

المخلصة
ماري آن

قراءات إضافية

Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, San Francisco, CA, 2006.

Bard, A. J.; Fox, M. A. Artificial photosynthesis: Solar splitting of water to hydrogen and oxygen. *Accounts of Chemical Research* 1995, *28*, 141–145.

Fox, M. A. Fundamentals in the design of molecular electronic devices: Long range charge carrier transport and electronic coupling. *Accounts of Chemical Research* 1999, *32*, 201–207.

Fox, M. A.; Chen, C. C. Mechanistic features of the semiconductor catalyzed olefin-to-carbonyl oxidative cleavage. *Journal of the American Chemical Society* 1981, *17*, 6757–6759.

Fox, M. A.; Dulay, M. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* 1993, *93*, 341–357.

الفصل الثاني

استخدام الكمبيوتر: أسلوبٌ بديل في الكيمياء والأحياء

ديفيد إيه كيس
جامعة روتجرز

نشأ ديفيد كيس في أوهايو وأتم دراسته الجامعية في جامعة ولاية ميشيجن. حصل على دكتوراه الفلسفة في الفيزياء الكيميائية من جامعة هارفارد وشغل مناصب في هيئة التدريس في جامعة كاليفورنيا في دافيس ومعهد سكريبس للأبحاث، وجامعة روتجرز. يتمحور عمله حول محاكاة الديناميكا الجزيئية للبروتينات والأحماض النووية والكربوهيدرات وهو رئيس فريق تطوير التعليمات البرمجية لمجموعة برامج المحاكاة الحاسوبية «إيمبر» (انظر الموقع الإلكتروني /http://ambermd.org). تشمل اهتماماته البحثية الحالية تفسير نتائج الرنين المغناطيسي النووي على الجزيئات الحيوية، وتركيب الإنزيمات الفلزية وآلياتها، وتطوير نماذج المذيبات الكامنة لعمليات المحاكاة الكيميائية الحيوية. يتوافر مزيدٌ من التفاصيل على الموقع الإلكتروني .http://casegroup.rutgers.edu

عزيزتي أنجيلا

يؤسفني أنني لم تسنح لي فرصة الالتقاء بكِ بصفة شخصية، فقد اعتدتُ العيشَ في سان دييجو ولم أنتقل إلى نيوجيرسي إلا الخريف الماضي. ولكن قبل أن أبدأ حديثنا الجاد، دعيني أقول إنني مهتم بنهمك تجاه العلوم بصفة عامة وسأحاول الإجابة عن سؤالك

بخصوص إن كانت النظرية والحوسبة أمرًا يجب أن تهتمي به. قد يكون عالَم الكيمياء النظرية والحاسوبية مختلفًا كثيرًا عن المختبرات التقليدية التي يربطها معظم الناس بالكيمياء. أعملُ في بيئة شبه مكتبية تتضمَّن شاشة كمبيوتر ومكتبًا فوضويًّا مبعثرًا ومجموعة من الكتب. أردت مثل عدد من زملائي أن أكون «باحثًا نظريًّا»، ويرجع ذلك في جزءٍ منه إلى أنني أستمتع بالعمل من خلال الكمبيوتر وفي جزءٍ آخر إلى أنني لم أكن أجيد العملَ مطلقًا في المختبرات الحقيقية. ما زلت أذكر بقوة نشوب حريق في مختبر الكيمياء العضوية تعالت ألسنته من منضدة المختبر إلى السقف (لحسن حظي، كان معي حينها زميلٌ يتسم برباطة جأش قوية مكَّنته من السيطرة على الحريق وإخماده).

ولكنَّ الأمر لا يتعلق فقط بالهروب إلى ما توفره بيئة المكتب من أمان نسبي. توفِّر الكيمياء النظرية، في أحسن حالاتها، نسقًا موحَّدًا للتفكير في الجزيئات وتفاعلاتها، وآلية للتقييم الصارم للتجارب. كما أنَّ إمكانية تصميم نموذج لأحداث كيميائية عند مستوًى ميكروسكوبي (ذرِّي) يُعد اختبارًا أساسيًّا لـ «الفهم الحقيقي» ومن الممكن أن يكون مسعًى فكريًّا عمليًّا ومُرْضيًا للغاية.

(١) لمحة تاريخية

في هذه النقطة، أودُّ أن أعرِّف بعض المصطلحات. الكيمياء النظرية والحاسوبية هي في الواقع فرعٌ من فروع الكيمياء الفيزيائية، وقد يكون من الصعب تقدير مدى جاذبيتها وجدواها حتى تسنح لكِ فرصة لدراسة الموضوع خلال عامك الدراسي. أذكر في سنوات دراستي الجامعية (في جامعة ولاية ميشيجن — منذ زمن طويل!) أنني كنت مندهشًا من الديناميكا الحرارية، ثم فُتِنتُ وأُلهمتُ بميكانيكا الكَمِّ والتحليل الطيفي. ربما تجدين العكس هو الصحيح، أو ربما لا تنجذبين كثيرًا تجاه أيٍّ من ذلك. ولكن، عليك التحلي بسعة الأفق؛ لأن معظم أجزاء الكيمياء لن تفهميها من المرة الأولى.

عندما كنت طالبًا جامعيًّا (نعم، كان لدينا أجهزة كمبيوتر ولكن كانت المساطر الحاسبة لا تزال مُستخدَمة)، كان مصطلح «الكيمياء النظرية» يعني «التركيب الإلكتروني للذرات والجزيئات». أنتِ تعرفين كثيرًا عن الشِّق الذري في هذا: حتى طلبة الكيمياء في المدارس الثانوية يعرفون المدارات s وp وd، وكيف أنَّ امتلاء أغلفة الإلكترونات يساعد في شرح آلية عمل الجدول الدوري. وتوفِّر ميكانيكا الكَمِّ (كما طُوِّرت من حوالي ١٩١٥ إلى ١٩٣٥) إطار عمل رياضي حقيقي يمكن من خلاله شرح أشكال المدارات في الذرات وطرق

تكوين الروابط الكيميائية لإنشاء الجزيئات، والتنبؤ بها. وكما سترين خلال محاضراتك في العام القادم، يمكن حساب خصائص بعض الأنظمة البسيطة مثل ذرة الهيدروجين والمتذبذب التوافقي (نموذج بسيط لجزيءٍ ثنائي الذرة) حسابًا دقيقًا. وبالنسبة إلى الأنظمة الأكثر تعقيدًا (والمهمة)، فإننا نعرف المعادلات التي يجب حلها، ولكنها تقودنا إلى حلول تقريبية فحسب. ومع ذلك، فإنَّ وجود مثل هذه المعادلات فكرةٌ جيدة. في عام ١٩٢٩، أشار بول إيه إم ديراك، وهو أحد مخترعي ميكانيكا الكَمِّ، قائلًا: «وبذلك، فقد أصبحت قوانين الفيزياء الأساسية اللازمة للنظرية الرياضية … للكيمياء بأكملها معروفة تمامًا، وتكمن الصعوبة الوحيدة في أنَّ التطبيق الفعلي لهذه القوانين يقود إلى معادلاتٍ معقدة للغاية يستعصي حلُّها.» يُعرَّف تطبيق ميكانيكا الكَمِّ على التركيب الإلكتروني للجزيئات حاليًّا باسم «كيمياء الكَمِّ»، ولقد طُوِّرت بالفعل بعض طرق التقريب الفعَّالة لهذه المعادلات المعقَّدة. تنطوي كلُّ الطرق المفيدة على قدر كبير من العمليات الحسابية، والعلماءُ العاملون في هذا المجال تكون لديهم بالضرورة دراية كبيرة بالتحليل العددي والحوسبة العلمية الفعَّالة و«العالية الأداء». وفي الواقع، فإنَّ هذه العمليات الحسابية — في أدق تفاصيلها — هي فرعٌ من الرياضيات التطبيقية، ولكن التطبيقات العملية للاستخدام الحقيقي على الكيميائيين يعد روتينًا معروفًا أيضًا، على الأقل فيما يخص الجزء العلوي من الجدول الدوري.

تساعدنا كيمياء الكم كثيرًا في فهم آلية عمل الجزيئات ولكنها من الناحية العملية (وعلى النقيض مما ذكره مبدأ ديراك أعلاه) تتعامل فقط مع جزيء واحد أو عدد قليل من الجزيئات في آنٍ واحد، وقابلة للتطبيق بوجهٍ عام على أوضاع الحالة الغازية حيث قد تصطدم الجزيئات بعضها ببعض. معظم ظواهر الكيمياء، وجميع ظواهر الكيمياء الحيوية، تحدث في الطور المكثف (للمواد الصُّلبة أو السائلة) حيث تكون الجزيئات متقاربة بعضها من بعض وتتدافع باستمرار بعضها نحو بعض بسبب ما يحدث من ارتطاماتٍ وتصادمات بفِعل الحرارة. ويمكن أن نستخدم ميكانيكا الكَمِّ لتساعدنا في فهم ما يحدث عندما يقترب جزيئان أو ثلاثة أو أربعة بعضها من بعض، ولكن ثمة بعض المفاهيم الإضافية التي ينبغي التفكير فيها فيما يخص المواد الصُّلبة والسائلة؛ فقطرة الماء المتناهية الصغر تحتوي على ملياراتٍ من جزيئات الماء. وهنا ندخل مجالَي «المحاكاة» و«الميكانيكا الإحصائية» اللذين سأتناولهما بالشرح فيما بعد.

عندما نفكر في سوائل مثل الماء من الناحية الميكروسكوبية، فإنَّ مفهوم درجة الحرارة يصبح مهمًّا للغاية. فالطاقة الحرارية عند درجات الحرارة العادية هي التي تحافظ على جزيئات الماء في وضع حركة وتحول دون تحوُّلها إلى تركيب منتظم مثل الثلج. لوصف هذه الحالة في محاكاة حاسوبية، نُدخل آلافًا من جزيئات الماء المحيطة ببروتين في محاكاتنا، متتبعين حركاتها الحرارية وتفاعلاتها مع البروتين، باذلين أقصى ما في وسعنا لمحاكاة ما يحدث «في الواقع». ومن الأمور التي تمثِّل لغزًا كبيرًا وتحديًا بالنسبة إلى هذه الأنواع من المحاكاة إيجاد المتوسط الصحيح عبر كل هذه الإعدادات الميكروسكوبية للحصول على كميات الطاقة التي يمكن مقارنتها بالقياسات الديناميكية الحرارية. وتتيح الميكانيكا الإحصائية، وهي أحد فروع الكيمياء الفيزيائية، طريقة تفصيلية لكيفية القيام بذلك. ولكن من الصعب حساب كل المتوسطات المطلوبة، وتشيع الحسابات الواسعة النطاق كثيرًا في مجالنا. لعلك سمعتِ عن مشروع folding@home، إنَّه مشروعٌ يستعين بعشرات الآلاف من أجهزة الكمبيوتر من كل أنحاء العالم للتعاون في تصميم نماذج محاكاة لطي البروتين وغيرها من نماذج المحاكاة الكيميائية الحيوية.

(٢) المحاكاة الحاسوبية للسوائل

يتضمن الكثيرُ من الأحداث المهمة في الكيمياء الحيوية تفاعل البروتينات مع جزيئاتٍ أخرى؛ نظرًا لأن البروتينات تعمل كإنزيماتٍ (حفَّازاتٍ) لمعظم عمليات الأيض. وفيما يخص الكثير من هذه التفاعلات، لدينا معرفة كافية بالتركيبات والقوى المتضمَّنة عند المستوى الذري اللازم لتنفيذ محاكاة حاسوبية حقيقية، ويكون ذلك في الأساس من خلال تصميم حلول عددية للمعادلات الكلاسيكية للحركة تحت تأثير القوى التي تحاكي التفاعلات الجزيئية التفصيلية. وقد قادتنا التطورات الحديثة في إدراكنا لطبيعة التفاعلات الكيميائية في الأطوار المكثفة، مع تحسُّن القدرة على تنفيذ محاكاة حاسوبية حقيقية للجزيئات الكبيرة، إلى رؤى نظرية جديدة لمجموعة متنوعة من الأحداث الكيميائية الحيوية. واقترنت هذه الرؤى بتحسيناتٍ مقابلة في أساليب التجارب في الكشف عن وسائط التفاعل وكذلك في استخدام التكنولوجيا الحيوية الجديدة، مثل التطفير الموجَّه في الموقع، للتعامل مع البروتينات بطريق جديدة وفعَّالة.

لإعطائك لمحةً حول ما يحدث، سأخبرك قليلًا عن بعض المبادئ المتضمَّنة في المحاكاة الحاسوبية للبروتينات، مع عرض مثال مستقًى من ميوجلوبين البروتين المخزِّن للأكسجين.

يتعلق المثال بالمعدل الذي يمكن به للجين صغير مثل الأكسجين أن ينتشر عبر البروتين ويكوِّن رابطة كيميائية مع ذرة حديد في مجموعة الهيم الضميمة. وتعد عمليات المحاكاة الكيميائية الحيوية هذه بمنزلة امتداد للطرق التي استُخدِمَت للسوائل البسيطة منذ أن أصبحت الحسابات الآلية متاحة بصفة عامة، وأصبح هناك كتب عديدة تقدم وصفًا جيدًا للأساليب والنتائج في هذا المجال.

في محاكاة الديناميكا الجزيئية، تكون المعادلات الكلاسيكية للحركة (التي وضعها نيوتن) للنظام موضع الاهتمام (مثل البوليمير الحيوي في محلول)، $F_i = -(\partial U/\partial x_i) = m_i\,(d^2x_i/dt^2)$ متكاملة عدديًّا. ومن خلال حل هذه المعادلات، يتم الحصول على المواقع الذرية والسرعات كدالة في الزمن (m_i, x_i تُمثِّل كتلة الجسيم i وموقعه، وU هي سطح الطاقة الكامنة، التي تعتمد على مواقع الجسيمات في النظام). ويسمح السجل الزمني أو مسار الذرات بحساب العديد من السمات المهمة فيما يتعلق بالتركيب والطاقة. يمكن تقسيم الخطوات الأساسية في الحل العددي للمعادلات الكلاسيكية للحركة إلى جزأين: تقدير الطاقات والقوى، وانتشار المواقع الذرية والسرعات. تتضمن دوال طاقة الجهد التجريبية للجزيئات الحيوية مصطلحات طاقة تُمثِّل الروابط الكيميائية (bonds)، والزوايا (angles)، والالتواءات (torsions) بالإضافة إلى الدوران حول الروابط والتفاعلات «غير المترابطة» (nonbonded pairs) بين الذرات البعيدة بعضها عن بعض في التركيب الكيميائي. ونظرًا لأن هذا النموذج الرياضي يشبه نموذجًا فيزيائيًّا تكون فيه الكرات (التي تُمثِّل الذرات) متصلة بخيوط مرنة (زنبركات)، فإنه غالبًا ما يُسمَّى جهد «الميكانيكا الجزيئية». وتكون الصيغة العامة لدالة الجهد أو الطاقة هذه كما يلي:

$$U = \sum_{\text{bonds}} k_b(b-b_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta(\theta-\theta_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{impropers}} K_w w^2 + \sum_{\text{torsions}} K_\phi\,[1+\cos\,(n\phi-\delta)] + \sum_{\text{nonbonded pairs}} \left\{4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{r}\right\}. \tag{2-1}$$

تُحدَّد الطاقة الأساسية للجزيئات عن طريق حركة النوى والإلكترونات التي يجب أن توصف بالميكانيكا الكمية. والحدود في المعادلة 2-1 عبارة عن نموذج تجريبي يعتمد

على دوال بسيطة تعمل على تقريب التأثيرات المتوسطة لحركة الإلكترونات. ويشرح شكل ٢-١، الذي يعرض جزيء الفورماميد وتفاعله مع الماء، طبيعة بعض هذه التفاعلات. فتُرى الذرات المتجاورة كأنها مرتبطة بأسلاك زنبركية (الحد الأول للمعادلة 1-2)، مع مسافة اتزان، b_{eq}. والذرات المرتبطة بذرة مشتركة مثل H_1–C–N ترتبط زوايا روابطها بأسلاك زنبركية مشابهة (الحد الثاني في المعادلة 1-2). وتوفر الحدود غير المتوافقة قوة مقيِّدة للحفاظ على رباعيات الذرات مثل H_1, C, O, N أو C, N, H_2, H_3 في مستوًى واحد؛ وفي حال الاتزان، تقع جميع الذرات الست لجزيء الفورماميد في مستوى الشكل. وتصف حدود الالتواء في المعادلة 1-2 شرطًا يقيِّد الدوران حول روابط مثل رابطة C–N المركزية. وأخيرًا، تؤثر الحدود غير المترابطة على كل أزواج الذرات التي تربط الذرات في الجزيئات المختلفة، أو الذرات المنفصلة بأكثر من رابطتين في نفس الجزيء. توفر قيم σ معامل حجم للذرات، يضمن أن أي ذرتين لا يمكن أن تقترب إحداهما من الأخرى أكثر من اللازم، بينما تتفاعل الشحنات الجزئية q بعضها مع بعض من خلال قانون كولوم (الحد الأخير للمعادلة 1-2). الشحنات الجزئية هي نموذج بسيط للتأثيرات الإلكتروستاتيكية (الكهربية الساكنة) في الكيمياء؛ فعلى سبيل المثال، يُمثَّل العزم الثنائي الأقطاب الجزيئي للماء هنا كشحنة سالبة جزئية مرتبطة مع ذرة الأكسجين وكشحنة موجبة جزئية لكل ذرة هيدروجين. وفي التكوين الموضح في شكل ٢-١ يوجد تفاعل جاذب بين الفورماميد والماء، ينشأ عن التفاعل الإلكتروستاتيكي الملائم بين الشحنة السالبة الجزئية على أكسجين الماء وشحنة موجبة جزئية على H_3. وعند وجود العديد من جزيئات الماء، فإن وصفًا بسيطًا كهذا يوفر في الواقع نموذجًا جيدًا لخصائص الفورماميد في محلول مائي مخفَّف.

بالنسبة إلى الحسابات الخاصة بالجزيئات الحيوية في الماء، عادةً ما يتكوَّن نظام المحاكاة من جزيء وحيد مذاب (مثل البروتين) وعدة آلاف من جزيئات المذيب بجواره. واتضح أنه لا يمكن الاكتفاء عمومًا بوضع مدارات قليلة من جزيئات الماء حول المذاب؛ وذلك لأن التوتر السطحي للسطح الفاصل الناتج لتلاقي الماء والفراغ يمكن أن يؤثر بدرجة ملحوظة على خواص النظام. وبدلًا من ذلك، يمكن تعديل هذه الشروط تحديدًا لمحاكاة تأثيرات المذيب المتبقي غير المتضمَّن صراحة، أو يمكن استخدام شروط محددة «دورية» يُضاعَف فيها النظام في ثلاثة أبعاد بحيث لا توجد أسطح فاصلة لتلاقي الماء والفراغ. ونظرًا لطبيعة التفاعلات الإلكتروستاتيكية على المدى الطويل، من الصعب وضع شروط محددة غير ضارة. ولا تزال مسألة تحديد الطريقة المثلى لإجراء عمليات المحاكاة المتعلقة بالتذاوب موضوع بحث مطروح.

الماء

الفورماميد

شكل ٢-١: تفاعل الفورماميد مع الماء.

وهكذا تكون الطاقة الداخلية U دالة معقدة للتكوين الخاص بنظام عديد الذرات، يوفر فيه الانحدار (الميل)، بالنسبة إلى الأوضاع الديكارتية لكل ذرة، مجموعة القوة للحلول العددية لمعادلات نيوتن. أُجريت محاكاة الديناميكا الجزيئية الأولى للبروتينات في أواخر السبعينيات وشهدت الأيام الأولى تركيزًا على قياسات حركية سريعة (في مدى البيكوثانية والنانوثانية) يمكن مقارنتها مباشرةً بعمليات المحاكاة. وسرعان ما أدركت، على الرغم من ذلك، أنه بالإضافة إلى هذا السلوك المعتمد على الزمن، فإن الخصائص الإحصائية للتكوينات المستعرَضة حتى أثناء عمليات المحاكاة الوجيزة يمكن إيعازها إلى كميات حرارية ديناميكية (حركية) غير معتمدة على الزمن، كما سأناقش لاحقًا.

(٣) تقديرات مخططات الطاقة الحرة

تتضمن محاكاة الديناميكا الجزيئية تقديرات عددية لمسارات منفردة؛ أي حلولًا لمعادلات نيوتن عن الحركة وفقًا لشروط أولية معينة. في الكيمياء، بدأت هذه التقنية بدراسة تصادمات الحالة الغازية المنفردة؛ حيث يُستخدَم عدد كبير من المسارات لحساب متوسط الطاقة بوضوح بناءً على الشروط الأولية. ولكن بالنسبة إلى الجزيئات الضخمة أو محاكاة السوائل، فإن تردد التصادمات الذرية يصبح كبيرًا للغاية حتى إن عمليات المحاكاة غالبًا ما تبدو متكررة، مثل أن يَختبر مسارٌ واحد فضاءَ الطور بنفس توزيع الطاقة في عمليات

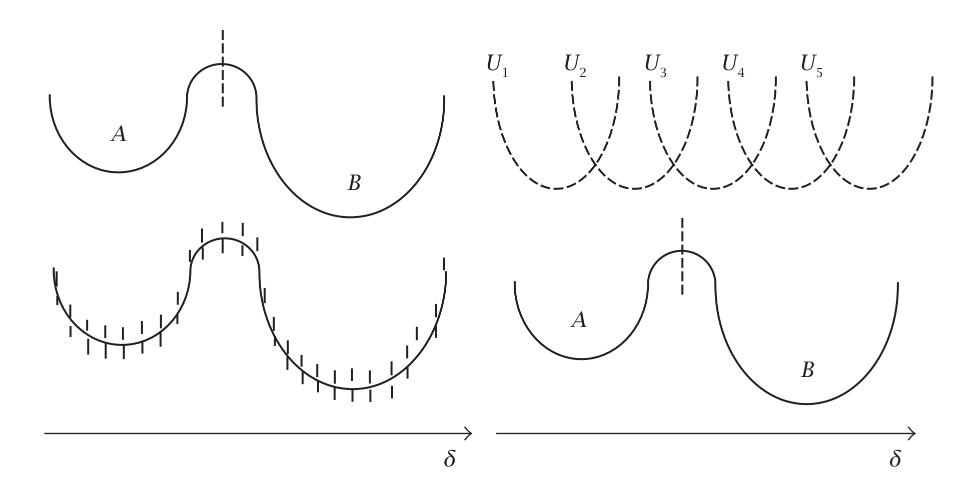
المحاكاة المتعددة التي تتضمن نقاط بدء مختارة عشوائيًّا. وهذا يعني إمكانية استخدام محاكاة ديناميكية لاكتشاف فضاء الطور وإنشاء ارتباطاتٍ بعلم الديناميكا الحرارية وعلم الحركة الكلاسيكيَّين.

أتفهَّم أنكِ لم تدرسي علم الكيمياء الفيزيائية رسميًّا بعد؛ ومن ثمَّ، قد يبدو بعض هذه المفاهيم غريبًا لكِ. ولكني أود أن أوضح نوعًا من الحسابات الشائعة التي نُجريها، وفيها بعض من المفاهيم والعمليات الرياضية، لإعطائك لمحةً عما تعنيه «النظرية الكيميائية» على المستوى الذري. وإذا كان يستهويكِ التفكير في كيفية فهم ثوابت التوازن ومعدل التفاعل في أنظمة معقدة مثل السوائل على المستوى الجزيئي، فربما تجدين ضالتك إذن في الكيمياء النظرية. وعلى الجانب الآخر، إذا كان هذا كله يبدو تجريديًّا ورياضيًّا للغاية ...

إن الأفكار الأساسية لهذا الربط بين الديناميكا والديناميكا الحرارية بسيطة للغاية. ولنفكر في مخطط طاقة وضع كالموضح تخطيطيًّا في الجزء الأيسر العلوي من شكل ٢-٢. إذا رُسم خط فاصل بين المنطقتين A وB، فإن ثابت التوازن لتحويل A بينيًّا إلى B يُحسَب ببساطة كجزء من الزمن الذي تستغرقه المحاكاة في المنطقة B مقسومًا على جزء الزمن المستغرق في المنطقة A، وفرق الطاقة الحرة بين هاتين الحالتين (ΔG) يتناسب مع لوغاريتم ثابت التوازن:

$$\Delta G = -k_{\mathrm{B}} T \ln \frac{\rho\,(B)}{\rho\,(A)}, \tag{2-2}$$

حيث k_{B} هو ثابت بولتزمان، وT هي درجة الحرارة المطلقة. وما دام الحاجز بين المنطقتين كبيرًا بالنسبة إلى $k_{\mathrm{B}}T$، فإن المحاكاة سوف تستغرق زمنًا أقل بالقرب من الحاجز، ولن يتأثر فرق الطاقة الحرة المحسوب بالموقع الحقيقي للخط القاسم. وكمثال، ربما ترغبين في الاطلاع على عملية حسابية سابقة على ذلك ومؤثرة أجراها بيل جورجنسن وزملاؤه (انظري Jorgensen ١٩٨١ ضمن قسم «قراءات إضافية»)، الذي درس تأثير جوش على التصاوغ التحويلي للبيوتان في مذيبات مختلفة. وكانت محاكاتهم طويلة بما يكفي للسماح للنظام بعبور الحاجز بين المنطقتين عدة مرات بحيث يمكن تقدير الاحتمالية الإحصائية للوجود في إحدى المنطقتين أو الأخرى بدقة. وبالنسبة إلى الحواجز العليا، التي ربما لا تحدث فيها تلك الانتقالات تلقائيًّا على مقياس وقت ملائم للمحاكاة، يمكن استخدام بعض الأساليب لتسريع الانتقالات، كما سنناقش أدناه.



شكل ٢-٢: مخطط تمثيلي ذو تشكيلين لطاقة الوضع لنظام ديناميكي (أعلى اليسار). المبدأ العام لتقسيم الفضاء إلى وحداتٍ صغيرة للحصول على $\rho_{(\delta)}$. سلسلة من طاقات وضع مظلية على شكل قطع مكافئ (اليمين)؛ يمكن استخدام $U_1 - U_5$ (في عملياتٍ حسابية منفصلة) لفرض أخذ عيناتٍ من جميع المناطق ذات الصلة في إحداثي التفاعل δ.

موضَّح في الجزء الأيسر السفلي من شكل ٢-٢ امتداد مباشر لتلك الفكرة؛ حيث يُستخدَم جزء الزمن المستغرق في كل منطقة صغيرة في إحداثي التفاعل استخدامًا لإنشاء مخطط احتمالية، $\rho(\delta)$، ومنه جهد القوة المتوسطة W:

$$W = -k_{\mathrm{B}} T \ln \rho(\delta). \qquad (2\text{–}3)$$

من المعروف عمومًا أن مدة المحاكاة يجب أن تكون أطول للحصول على نتائج متقاربة إحصائيًّا لجهد القوة المتوسطة عنها لفرق الطاقة الحرة؛ بما أن أزمنة البقاء الكسرية تُجمَع لكل فاصل زمني وجيز. وتكون مناطق الفضاء ذات الاحتمالات النسبية الصغيرة عُرضةً لأن تكون ذات جهود عسيرة التحديد للقوة المتوسطة.

تتمثل إحدى طرق التغلب على قيود أخذ العينات في مناطق الطاقة الحرة العالية في تعديل طاقة وضع النظام بإضافة جهد «مظلي» أو انحيازي يقلل طاقة الوضع للمناطق غير المواتية من الفراغ التشكيلي. لنفترض أن طاقة وضع النظام الصحيحة هي U ونفكر

في إضافة جهد انحيازي $U^*(\delta)$. من الناحية العملية، غالبًا ما يكون U^* قطعًا مكافئًا حول نقطة معينة، $U^* = K(\delta - \delta_o)^2$ (انظري الجانب الأيمن من شكل ٢-٢)، ورُسِمَ مخطط كامل عبر عدة عمليات حسابية («نوافذ») بقيم مختلفة من δ_o. واتضح أن جهد القوة المتوسطة «الحقيقي» يمكن إعادة تكوينه بسهولة من الجهد الانحيازي؛ ويعد هذا النوع من المعالجة غير الفيزيائية للطاقة أداةً شائعة وفعالة في عمليات محاكاة الجزيئات الحيوية.

(٤) العلاقة بالتغيرات التشكيلية في البروتينات

يمكن استخدام مخططات الطاقة الحرة هذه مع أفكار من نظرية الحالة الانتقالية لفهم مجموعة متنوعة من الأحداث الحركية (معدلات التفاعلات) في الكيمياء الحيوية، على كل من المستويين الكيفي والكمي. وطبقًا لنموذج الحالة الانتقالية TST، فإن تقدير المعدل الذي تعبر عنده الأنظمة الحاجز بين المناطق يعتمد بصفة أساسية على ارتفاع الحاجز ويمكن حسابه كالتالي:

$$k_{\text{TST}} = \frac{1}{2}\left\langle \left| \frac{d\delta}{dt} \right| \right\rangle_{TS} \rho(\delta^*) \; / \int \rho(\delta) d\delta. \qquad (2\text{–}4)$$

هنا، ثابت معدل التفاعل هو حاصل ضرب متوسط سرعة عبور سطح الحالة الانتقالية، $\frac{1}{2}\langle|d\delta/dt|\rangle_{TS}$، في احتمالية الوجود على ذلك السطح. ولا تعتمد هذه الكمية الأخيرة على احتمالية $\rho(\delta^*)$ الوجود عند الحالة الانتقالية (بالقرب من قمة الحاجز الذي يفصل المتفاعلات عن النواتج) فحسب، وإنما تعتمد أيضًا على «عرض» منطقة المتفاعل: بالنسبة إلى المناطق الأكثر عرضًا، المتمم في مقام المعادلة 4–2 سيكون أكبر وثابت المعدل سيكون أصغر. ويمكن حساب السرعات المتوسطة من نظريات عديدة أو من محاكاة ديناميكية مباشرةً. وبالإضافة إلى ذلك، يمكن إجراء تصحيحات مستقاة من المحاكاة الديناميكية على تقدير نظرية الحالة الانتقالية المعطاة في المعادلة 4–2، ولكن هذه الاعتبارات لن أتطرق إليها في هذه الرسالة.

(٥) ارتباط اللجين بالميوجلوبين

من أبسط وأفضل ما دُرس من أحداث ارتباط اللجين، ذلك الحدث الخاص بجزيئات ثنائية الذرة صغيرة مثل جزيء الأكسجين وارتباطه بالبروتينَين المخزنَين والناقلَين

للأكسجين: الميوجلوبين والهيموجلوبين. وأسباب بساطته واضحة: للجين درجات داخلية قليلة من الحرية، وتتضمن الكيمياء التكوين العكسي لرابطة بذرة حديد في مجموعة البورفيرينات الصميمة. وعلاوة على ذلك، يمكن دراسة عملية ارتباط اللجين بتحليل زمني غير متوافق عن طريق استخدام نبضات ليزر قصيرة للتكسير الضوئي للحالات المرتبطة متبوعًا بمسابير رامان الضوئية أو الرنينية لقياس الزمن المستغرق في عملية إعادة الارتباط. قدم هذا النوع من التجارب أدلة على طبيعة عملية إعادة الارتباط بدءًا من نظام ما دون البيكو ثانية وحتى الثانية وما بعد ذلك.

ولكن، أسفل هذه البساطة الظاهرية، توجد مجموعة ثرية من التفاصيل المعقدة حول الأحداث الميكروسكوبية المتضمنة. استخدمت بعض الدراسات الأولى لتحديد المركبات الوسيطة درجات حرارة منخفضة للإبطاء من عملية إعادة الارتباط بما يكفي لتتبُّع حركيتها بعد نبضات الليزر المقيسة بالميكروثانية. عند درجات الحرارة المنخفضة للغاية (٢٠–١٤٠ كلفن)، يكون زمن إعادة الارتباط غير مطرد، بما يقارب أحد قوانين القوة. ويمكن تمثيل هذا بافتراض توزيع طاقات التنشيط الناشئة عن تشكيلات مختلفة ميكروسكوبيًّا من البروتين، تنفصل عند درجات الحرارة هذه. وعند درجات الحرارة العالية، يصبح التحول بين هذه الحالات الصغيرة سريعًا ظاهريًّا بالنسبة إلى عملية إعادة الارتباط، حتى إن إعادة الارتباط المطرد تُلاحظ مجددًا، ولكن مع وجود أدلة على وسيطات حركية عديدة. في هذا النموذج، بالنسبة إلى درجات الحرارة الأعلى من ١٤٠ كلفن تقريبًا (التي يكون عندها التحول البيني بين «الحالات الصغيرة» للبروتين سريعًا نسبيًّا)، يمكن تمثيل زمن إعادة الارتباط بواسطة مخطط حركي يتضمن وسيطة واحدة أو أكثر بين الحالة المرتبطة وتلك التي انفصل فيها اللجين بعيدًا عن البروتين. تُوصِّل إلى نفس النموذج العام، مع معاملات حركية مشابهة، من قياسات درجة الحرارة العادية.

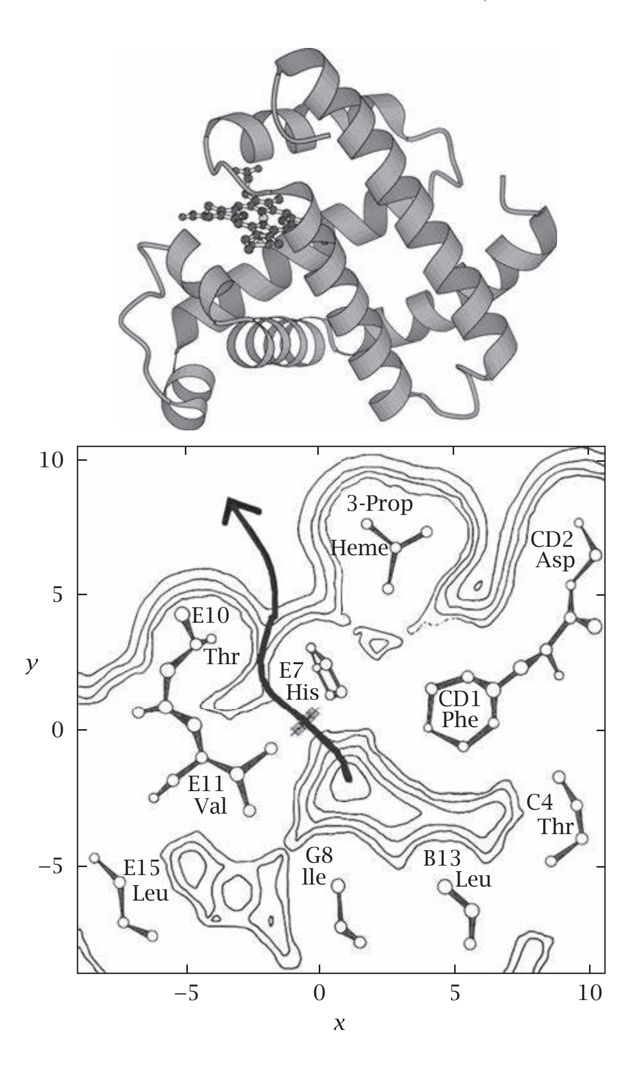
لا يكشف التركيب البلوري للميوجلوبين باستخدام الأشعة السينية (انظري شكل ٢-٣) أي مسار يمكن بواسطته أن تتحرك لجينات مثل الأكسجين بين موضع ارتباط الهيم والجزء الخارجي من البروتين؛ ولذلك، لا بد من حدوث تغيرات تركيبية أثناء دخول اللجينات وخروجها. تُظهر الحسابات التجريبية لدالة الطاقة أن البروتين القوي تكون له حواجز على غرار ١٠٠ كيلوكالوري/مول؛ وتلك الحواجز العالية من شأنها أن تجعل الانتقالات طويلة بشكل لا نهائي على مقياس الزمن الحيوي. يتراوح أقصر مسار للجين من مجموعة الهيم إلى الخارج بين His E7 وVal E11؛ ومن ثَمَّ من المهم دراسة طاقة تخفيف الحواجز لتحديد كيفية انفصال اللجين بطاقة تنشيط معقولة. وتسمح عمليات

التدوير ثنائية السطح الموضعية للسلاسل الجانبية الأساسية بفتح المجموعة على حساب جهد طفيف في البروتين بفِعل عمليات التدوير القوية للسلاسل الجانبية His E7 وVal E11 وThr E10.

أجريت حسابات الحالة الانتقالية بأسلوب أخذ العينات الشامل لتقدير طاقة هذه العملية. وبدأت هذه الدراسة بتحديد إحداثي التفاعل δ على أنه المسافة العمودية من مركز لجين ثنائي الأكسجين إلى المستوى المحدَّد بثلاث ذرات من البروتين؛ ولاكتشاف المسار الموضح في شكل ٢-٣، اختيرت هذه الذرات بحيث كان المستوى الفاصل بين «الداخل» و«الخارج» عموديًّا على مستوى الشكل ويمر خلال السلاسل الجانبية لكل من Val E11 وHis E7. وقدَّرت عمليات المحاكاة بعد ذلك توزيع التوازن $\rho(\delta)$ بإضافة سلسلة من الجهود الشاملة لتوجيه عمليات المحاكاة نحو مناطق الطاقة العالية؛ أي تجاه المسار الضيق للحيلولة دون انفصال اللجين من مجموعة الهيم. وبما أن توزيعات الجهود الشاملة العديدة تتداخل، فمن الممكن ربطها معًا لتكوين دالة مستمرة. ووُجدَ أن قيمة حاجز الطاقة الحرة للانفصال تبلغ تقريبًا ٦٫٥ كيلوكالوري/مول، وهو ما يضاهي ثابت معدل مقداره ٤ × ١٠^٧/ثانية، الذي يكون ضمن عامل ٤ للقيم التجريبية المحدَّدة بواسطة قياسات درجة الحرارة العادية الموضَّحة أعلاه.

عند تحديد موضع الحاجز في مخطط الطاقة الحرة للتفاعل، يمكن معاينة المسارات ببدء نظام البروتين واللجين عند قمة الحاجز وبالدمج العددي لمعادلات نيوتن للحركة في زمن متقدم أو متأخر. ويوفر هذا وصفًا ميكروسكوبيًّا مفصلًا للعوامل التي تبطئ معدل الانفصال من حد علوي مُتحكم فيه عن طريق الانتشار إلى القيم الملاحظة تجريبيًّا. ويمكن أيضًا تنفيذ عمليات المحاكاة كدالة درجة حرارة ومقارنة النتائج بالتجربة.

أُجري البحث الأصلي منذ ٢٠ عامًا، ولكن اتضح أنه مسألة «متجددة الطرح»، وموضوع تم تناوله مرارًا وتكرارًا؛ يوجد ملخص جيد في مقال *The Proceeding of the National Academy of Sciences of the Untied State of America 2008* الوراد ضمن قسم «قراءات إضافية». ثمة طرق أخرى عديدة لدخول البروتين والخروج منه، ويمكن لجزيئات صغيرة مثل الأكسجين الانتشار إلى أماكن عديدة والاستفادة من المسارات المتعددة. كما يوجد الكثير من الطرق الحسابية لانتقاد هذه المسألة والطعن فيها، وهو ما يعد جزءًا من الأسباب التي جعلت الكثيرين يرون هذا المجال على أنه مجال بحثي مُرضٍ: الأشياء في تغير مستمر، حتى لو كان المرء يفكر في أهم الجوانب الأساسية لتركيب البروتين ووظيفته.



شكل ٢-٣: تركيب الميوجلوبين باستخدام الأشعة السينية (الجانب الأيسر). تظهر الأجزاء الحلزونية كأشرطة، ومجموعة الهيم بوصفها كرات وعصيًّا (الجانب الأوسط الأيسر). تقع مجموعة ارتباط الأكسجين فوق مركز مجموعة الهيم مباشرةً. وتظهر يمينًا شريحة عبر البروتين، موازية لذرة الحديد عند مركز مجموعة الهيم. توجد ذرة الحديد عند نقطة الأصل الخاصة بالنظام الإحداثي، ويقع المستوى الموضح عند $z = 3.4Å$. يوضح السهم مسار انتقال جزيء الأكسجين من داخل البروتين (عند ذيل السهم) إلى المحلول (عند رأس السهم). تظهر منطقة الحالة الانتقالية كتقاطعات بين كلٍّ من E7 وE11.

(٦) ماذا بعد؟

حسنًا، أسهبت في الحديث وتحدثت بصورة فنية متخصصة بما يكفي. إذا كان ما شرحته يثير اهتمامك، وإذا كنت تستمتعين بالرياضيات والتعامل مع الكمبيوتر، فعليكِ التجربة. يمكنكِ إنجاز العديد من الأشياء باستخدام الكمبيوتر، حتى لو كنتِ بمفردك، ولا تحتاجين إلى مختبر «تقليدي». وأقترح أن تبدئي ببرنامج تصوير مثل Visual Molecu-lar Dynamics (VMD) (http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/) أو Chimera (http://www.cgl.ucsf.edu/chimera/). يمكنكِ تنزيلهما على كمبيوتر شخصي أو كمبيوتر يعمل بنظام التشغيل Mac، وكلٌّ منهما يتضمن برامج تعليمية متميزة تضعك على بداية الطريق. ولمعرفة المزيد، ابحثي عن فرص بحثية للطلاب، ليس فقط في المجموعات النظرية الموجودة في قسمك، ولكن في المختبرات التجريبية كذلك. تُستخدم الأساليب الموضحة هنا على نطاق واسع، ولا تقتصر فقط على النظريين. ستتعلمين الكثير، حتى إذا لم تتخصصي في هذا المجال.

مع خالص تحياتي
ديف كيس

قراءات إضافية

Case, D. A.; Karplus, M. Dynamics of ligand binding to heme proteins. *Journal of Molecular Biology* 1979, *132*, 343–368.

Harvey, S.; McCammon, J. A. *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.

Jorgensen, W. L.; Binning, R. C. Jr; Bigot, B. Structures and properties of organic liquids: *n*-butane and 1,2-dichloroethane and their conformational equilibria. *Journal of the American Chemical Society* 1981, *103*, 4393–4399.

Ruscio, J. Z.; Kumar, D.; Shukla, M.; Prisant, M. G.; Murali, T. M.; Onufriev, A. V. Atomic level computational identification of ligand migration pathways between solvent and binding site in myoglobin. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2008, *105*, 9204–9209.

الفصل الثالث

الكوكب الأرجواني: جولة قصيرة في عالم البورفيرينات والجزيئات الحلقية الكبيرة ذات الصلة

أبهيك جوش
جامعة ترومسو، النرويج

وُلد أبهيك جوش في كلكتا بالهند وحصل على الدكتوراه في عام ١٩٩٢ من جامعة مينيسوتا، وعمل مع الأستاذ المتميز بول جاسمان. وبعد إنجاز أبحاثٍ ما بعد الدكتوراه مع البروفسيورَين لاري كيو ودافيد بوشان، عَبَر المحيط الأطلنطي في ١٩٩٦ وشغل منصبًا جامعيًّا في جامعة ترومسو في النرويج؛ حيث يعمل الآن أستاذًا للكيمياء وعالمًا رئيسيًّا في مركز الكيمياء النظرية والحاسوبية. ومن ١٩٩٧ إلى ٢٠٠٤، شغل منصب زميل كبير في مركز الكمبيوتر الفائق بسان دييجو. وبعد ذلك، أصبح أستاذًا زائرًا في جامعة أوكلاند بنيوزلندا، وذلك لمرات عديدة. وتتضمن اهتماماتُه البحثية الكيمياءَ الحيوية غير العضوية، وكيمياء المواد، والكيمياء الحاسوبية، وقد نشر حوالي ١٢٥ ورقة بحثية وحرَّرَ كتاب «أصغر الجزيئات الحيوية»، الذي يُعَد من أكثر الكتب مبيعًا عن الجزيئات الثنائية الذرة وتفاعلاتها مع بروتينات الهيم. وخارج نطاق العمل، يستمتع جوش بالسفر والتنزه ومشاهدة الطيور، وكل ما يتعلق بالتاريخ الطبيعي، خاصةً بصحبة ابنه أفرونيل.

مرحبًا أنجيلا

من الجيد أن تصلني أخبار منك ثانية. عظيم أنكِ قد درستِ هنا لمدة فصل دراسي واحد. وإنه لأمر جريء منكِ جدًّا، إذا كنتِ لا تمانعين في أن أقول لكِ هذا، أن تتركي جنوب كاليفورنيا المشمس في يناير وتتجهي إلى جامعة في أقصى شمال العالم كطالبة أجنبية. حسنًا، يجب أن نشكر العم كارل (ملاحظة المحرر: هذا الشخص هو البروفيسور كارل وامسر الذي كتب الفصل السادس عشر) الذي ساعدكِ في اتخاذ هذا القرار. أنا مسرور أن كل شيء سار على ما يرام بالنسبة إليكِ، سواء على المستوى العلمي أو الشخصي. وأعضاء مجموعتي ما زالوا يتكلمون عن الأوقات العظيمة التي قضوها معكِ، وسمعت أنكِ على تواصل منتظم معهم من خلال الفيس بوك. إن جدول عملي المشغول والتزامات سَفَري لم تسمح لي حقيقةً أن أعرفكِ خارج وقت العمل، ولكني مسرور أننا رتبنا معًا عددًا من حفلات الشواء. لقد كانت تلك الأمسيات التي قضيناها على الممر البحري الضيق رائعة!

بدا أنكِ كنتِ تستمتعين بتحضير البورفيرينات والكورولات، ومتراكبتها الفلزية في معملنا في ترومسو، وأنا سعيد بأنكِ تفكرين في اتخاذ هذا المجال مجالًا مهنيًّا محتملًا لكِ. اسمحي لي بإعطائك مقدمة عن هذا المجال مركِّزًا على الأساسيات، ولكنْ مع الإشارة أيضًا إلى بعض التوجهات البحثية المثيرة. البورفيرينات رائعة حقًّا! ما زلتُ أتذكر تجربتي الأولى معها من حوالي ٢٠ عامًا؛ أتذكر كيف أن ترشيح قارورة من الرواسب السوداء المقززة قد خلَّفَ مجموعة من البلورات الأرجوانية اللامعة من رباعي فينيل البورفيرين! لقد كان الأمر أشبه بالسحر، وما زلت منذ ذلك الحين واقعًا تحت تأثيره. حسنًا، الجمال من الممكن أن يكون اعتبارًا مهمًّا على نحوٍ مدهش في العلم، ولكن بالطبع توجد أيضًا أسباب عديدة «عقلانية» للاهتمام بالبورفيرينات وتنوعها البنائي. في السطور التالية، سوف أعرض لكِ عينة صغيرة من عالم البورفيرينات والمركبات ذات الصلة؛ الكوكب الأرجواني، كما أسمِّيه أحيانًا.

(١) البورفيرينات موجودة في كل مكان

البورفيرينات موجودة في كل مكان في العالم، وأشهر أشكالها (شكل ٣-١) هي الهيم، تلك الصبغة الحمراء التي تعطي الهيموجلوبين لونه الأحمر؛ والكلوروفيل، وهو بورفيرين مختزل، وهو المسئول عن اللون الأخضر للنباتات. الهيكل الأساسي لهذه الجزيئات ربما

نشأ من نوعٍ ما من عملية التجمع الذاتي من جزيئات أصغر، على نحوٍ مشابه لبعض عمليات تخليق البورفيرين والكورول المنفذة في وعاء واحد، التي قمتِ بها في ترومسو. ما يسحرني هو كيف أن الهيم والجزيئات ذات الصلة قد أصبحت أشبه بالتروس الأساسية والمهمة في آلة الحياة. إن حقيقة أنها موجودة في كل مناحي الحياة — مثل العتائق، والبكتيريا وحقيقيات النوى — تدل على أنها أصبحت جزءًا من علم الأحياء مبكرًا جدًّا أو قريبًا جدًّا من بداية الحياة. إن دورها قد زاد بشدة حيث أدى وجود الكلوروفيل إلى حدوث عملية التمثيل الضوئي، وبالتدريج إلى غلافٍ جوي غني بالأكسجين وحياة تقوم على الأكسجين. اليوم، من الثابت أن العوامل المرافقة — التي هي عبارة عن بورفيرينات — تلعب مجموعة من الأدوار الكيميائية الحيوية المتنوعة بنحو مدهش. بالتأكيد الهيموجلوبين والميوجلوبين معروفان لكِ بوصفهما حاملَين للأكسجين في كثير من أعضاء المملكة الحيوانية، أما الذي ربما لم تسمعي عنه فهو أن هذه البروتينات تتفاعل أيضًا مع أكسيد النيتريك، وهو جزيء ثنائي الذرة معروف على نحوٍ متزايد كإشارة بيولوجية واسعة الانتشار («الهرمون الأصغر»). ويوجد أمثلة أخرى عديدة؛ فالبروتين المحتوي على الهيم سيتوكروم P_{450} يستخدم الأكسجين لأكسدة روابط C–H إلى C–OH، وهي عملية صعبة جدًّا للكواشف العضوية أو الإنزيمات «العضوية الخالصة». ويعد بروتينا الهيم السيتوكرومان بي وسي حلقة وصل أساسية في سلسلة نقل الإلكترونات الخاصة بعملية التنفس. لاحظي من شكل ٣-١ تركيب العوامل المرافقة B_{12} التي بينما تشبه بوجهٍ عامٍّ الهيم (أيْ بروفيرين الحديد)، فهي أيضًا مختلفة بنحو واضح: B_{12} مشبع أكثر بكثير من البورفيرينات الأروماتية والمترافقة بالكامل، ويحتوي أيضًا على الكوبلت بدلًا من الحديد. أيضًا في شكل ٣-١، يظهر F_{430}، وهو عامل مرافق مشبع بدرجة عالية وشبيه ببورفيرين النيكل، الذي يوجد كجزء من الإنزيم «مختزلة ميثيل كوانزيم إم». إنَّ هذا الإنزيم الموجود في العتائق الميثانية (التي تعيش في أوساط لاهوائية مثل الحقول المغمورة بالماء ومعدات البقر) يحفز الخطوة الأخيرة في الإنتاج البيولوجي للميثان. أستطيع إعطاء المزيد من الأمثلة، ولكن أعتقد أنكِ فهمتِ النقطة التي أصبو إليها، وهي أن البورفيرينات موجودة في كل مكان، والأمر الأهم هو أن هذه البروتينات الجديدة المحتوية على الهيم، التي لها وظائف مدهشة، ما زالت تُكتشَف وبخطوات منتظمة.

لا أريد هنا التركيز على التفاصيل البنائية لبروتينات الهيم؛ بدلًا من ذلك، سوف أركز على الهيم نفسه وأحاول إعطاءك فكرة عن وظائفه. إن السيتوكروم P_{450} هو مثال جيد في هذا الشأن؛ فبعد أن يرتبط مركزُ الحديد الثنائي في الهيم بالأكسجين الجزيئي،

Heme b

Phytyl

Chlorophyll a

R = 5′-deoxyadenosyl, CH_3, OH, CN

$\mathbf{B}_{12}$

$\mathbf{F}_{430}$

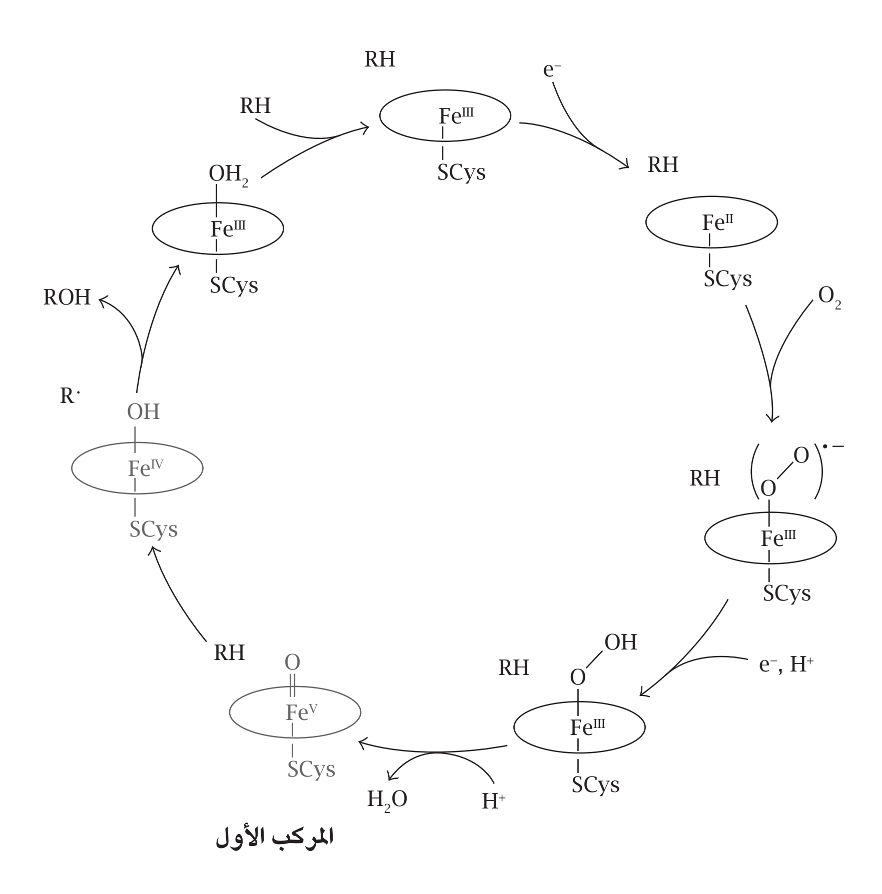
شكل ٣-١: «ألوان الحياة»: بعض الجزيئات المندرجة تحت البورفيرينات ذات الأهمية البيولوجية.

يدخل في عددٍ آخَر من التفاعلات (الموضحة في شكل ٣-٢، ولكني لن أشرحها هنا بأي قدر من التفصيل)؛ مما يؤدي إلى إنتاج مركب وسطي نشط جدًّا يُسمَّى «مركب آي». هذا نوعٌ لافت للنظر ذو مركز $Fe^{+5}=O$ محدد، وإذا نظرتِ في الفصل الخاص بالحديد في كتاب الكيمياء غير العضوية الذي درستِه في السنة الثانية الجامعية، فربما تجدين شرحًا بسيطًا يقول إنه يوجد في حالتَي الأكسدة +٢ و+٣ في مركباته. هذا صحيح تمامًا، ولكنه يخبركِ أيضًا أن النوع Fe^{+5} مفهوم غريب جدًّا! حسنًا، دعيني أتوقف قليلًا هنا: إن كتابة $Fe^{+5}=O$ ليست صحيحة تمامًا؛ فالمركب الأول ربما من الأفضل وصفه كمركز $Fe^{+4}=O$ متحد مع شارد للجين. وأيًّا ما كان الوصف التفصيلي، فالنقطة الأساسية أن حالة الأكسدة الكلية للهيم رُفعت بمستويَين استثنائيًّا فوق Fe^{+3}، مما أعطى المركب الأول القوة لنزع ذرة هيدروجين من واحدة من روابط C–H القوية المعروفة هذه.

إن المركبات الوسطية للفلزات الانتقالية ذات التكافؤ العالي تمثِّل لي علاقة الأخذ والعطاء الرائعة بين الكيمياء والأحياء. بالطبع، الكيمياء هي أساس كل ما في علم الأحياء؛ فبنحو ما، علم الأحياء «هو» الكيمياء، أو كما يقول أحدهم بنحو أكثر حيوية، علم الأحياء هو الكيمياء التي «تعمل»! إن الأقل تقديرًا هو كم الأمور الكيميائية الجديدة بنحو جوهري التي نتعلمها من الأنظمة البيولوجية. على سبيل المثال، لولا اكتشافنا للسيتوكروم P_{450} وأنزيمات الحديد الأخرى، لكانت معرفتنا بكيمياء الحديد الأساسية ستصبح محدودة جدًّا عما هي عليه الآن. في نفس الإطار، يتطلب الإنتاج البيولوجي للميثان قدرًا كبيرًا من المعرفة الأساسية المتعلقة بكيمياء النيكل، القائمة على العامل المرافق F_{430} الذي ذكرته. هذه الكيمياء تشتمل على كلٍّ من الحالتين +١ و+٣ غير العاديتين للنيكل، الذي يوجد عادة في صورة أيونات +٢. بالمثل، تتضمن الكيمياء الحيوية للعامل المرافق B_{12} قدرًا كبيرًا من كيمياء الكوبلت؛ فبالنسبة إلى كل الجزيئات العجيبة التي حلمنا بها وخُلقت بواسطة علماء الكيمياء غير العضوية، فإنهم قد تعلَّموا شيئًا أو اثنين بشأنها من الطبيعة التي ظهرت قبلنا بمليارات قليلة من السنين.

(٢) من جنوب كاليفورنيا إلى شمال النرويج

دعيني أحكي لكِ قليلًا عن رحلتي بصفتي باحثًا كيميائيًّا أكاديميًّا. لقد كان التوظيف الجامعي في الولايات المتحدة صعبًا في السنتين التاليتين مباشَرةً لحصولي على الدكتوراه (١٩٩٣–١٩٩٤)؛ لذا، تركت اختياراتي مفتوحة، وكنتُ على استعداد للانتقال إلى أي



شكل ٣-٢: الآلية العامة للسيتوكروم P450.

مكان آخَر من العالم، إذا كان ضروريًّا. أضيفي إلى هذا السيناريو أن مشرفي في الدراسات العليا، بول جاسمان، وهو أستاذ كيمياء عضوية فيزيائية مميز جدًّا، قد تُوفي فجأة؛ وبذلك، أكون قد فقدت أبًا وداعمًا كبيرًا لي. لحسن الحظ، تعاونتُ بقوةٍ مع عالم كيمياء نظرية سويدي من جامعة مينيسوتا، هو البروفيسور جان ألملوف، أثناء سنوات الدراسات العليا، ويومًا ما سألني إنْ كنتُ فكَّرتُ من قبلُ في العمل في أوروبا. ذكر أن جامعة ترومسو بالنرويج بها مكان شاغر، وأنهم مهتمون بشخص مثلي؛ عالِمٍ تجريبي يميل

إلى الجانب النظري. وبعد نظرة سريعة على الخريطة (ترومسو عند ٧٠ درجة شمالًا تقريبًا)، لا بد أنني قد أصابتني الحيرة، لكن جان أَكَّدَ لي أن الموقع ينبغي أَلَّا يقلقني، وأن فصول الشتاء هناك أكثر اعتدالًا بكثير منها في مينيابوليس. والمدهش أن جان عرف عن أمر هذه الوظيفة الشاغرة من صديقه البروفيسور أود جروبن، من جامعة ترومسو، الذي كان في هذا الوقت يقضي إجازته البحثية التي تستمر لمدة عام في مينيابوليس. وفي غضون أسبوعين، وفي حفلٍ ببيتِ أود، حاوَلَ جان وأود إقناعي بالذهاب إلى ترومسو، وقرَّرتْ زوجتي ذات الروح المغامرة تجربةَ الذهاب إليها، وذلك إذا جاءنا عرضٌ من هناك. تقدَّمتُ رسميًّا لجامعة ترومسو وانتظرت. إن عجلة التوظيف الأكاديمي تدور ببطء في النرويج؛ لذا لم أجد مشكلةً في أن أحصل على وظيفة بحثية مؤقتة في كاليفورنيا قبل إمكانية الانتقال إلى النرويج. بالإضافة إلى ذلك، كنتُ في يناير ١٩٩٤، في زيارتي الأولى لكاليفورنيا بسبب مؤتمر جوردون للفلزات في علم الأحياء، وإذ كنتُ آتيًا من مينيابوليس المتجمدة، فقد شعرت بتأثر شديد في اللحظة التي خرجت فيها من مطار لوس أنجلوس؛ إذ أُعجبت بالنسيم الخفيف، والخضرة، والأزهار، والبنات والأولاد الذين كانوا يرتدون السراويل القصيرة! حسنًا، رأيت أن «عليَّ» قبول الوظيفة المؤقتة في كاليفورنيا قبل أن أشغل أي وظيفة في النرويج!

في مايو ١٩٩٥، دُعِيت للنرويج لإجراء مقابلة، سار كل شيء فيها على ما يرام. أود وزوجته اللذان أصبحا فيما بعدُ صديقَين جيدَين لي، كانا مُضيفَين شديدَي الكرم؛ فقد قضينا ذات يوم وقتًا رائعًا ونحن نتناول تَرْمَجانًا محمَّرًا، بينما كانت القمم الثلجية في النافذة الثابتة تتحوَّل إلى اللون الوردي في شمس منتصف الليل. لم يكن صعبًا أن أقتنع بالعمل في ترومسو، وخصوصًا أن الجو كان رائعًا خلال تلك الزيارة التي استمرت أربعة أيام، وهو الأمر الذي لا يكون دائمًا مضمونًا كما تعرفين! انتهى الصيف وأصبحنا في الخريف، ويومًا ما، جاء عرض من ترومسو في صندوق بريدنا في كاليفورنيا. لم أقم في حقيقة الأمر ببحثٍ جيد عن عمل مناسب في الولايات المتحدة حتى ذلك الوقت، وتساءلت كثيرًا في نفسي إن كنت أتخذ الطريق السهل بقبول وظيفة في النرويج البعيدة. ناقشنا الأمر على العشاء في مطعمنا الصيني المفضل في مدينة ريفرسايد، وقررت قبول العرض؛ فقد كانت وظيفة دائمة، ورغم أن ترومسو لا تستطيع توفير كل الإمكانيات المتاحة في أي جامعة أمريكية كبيرة، فقد كانت مكانًا معقولًا تمامًا للعيش والدخول في السلك البحثي. بالإضافة إلى ذلك، كانت المناطق المفتوحة — التي كانت دائمًا اعتبارًا مهمًّا بالنسبة إليَّ —

مذهلة؛ لذا، قبلت العرض ولكني طلبت تأجيلًا قصيرًا (ومُنِحت إياه) لأن ابننا، الذي وُلد في ذلك الخريف، لم يكن عمره ليسمح بالسفر وهو مولود منذ فترة قصيرة جدًّا.

آمل ألَّا أكون قد جعلتكِ تشعرين بالملل دون داعٍ بعرضِ جانبٍ من قصة حياتي، ولكني حقيقةً أريد أن أوضح نقطة محددة. بالنسبة إلى معظم العلماء، الحياة ليست طريقًا مستقيمًا يمكن توقُّعه: طالب متفوق جدًّا في المرحلة الثانوية ← دراسات عليا مع أستاذ معروف ← وظيفة بحثية فيما بعد الدكتوراه مع عالم حاصل على جائزة نوبل أو ما يناظره ← ٥–١٠ عروض عمل للاختيار منها. إن مسار حياتي كان أكثر تعقيدًا، وقد كانت له انتكاساته؛ فقد ذكرتُ من قبلُ وفاةَ مشرف رسالة الدكتوراه خاصتي، وقد مات جان أيضًا قبل أن أبدأ وظيفتي في ترومسو، أَضِفْ إلى ذلك تحديات أخرى مثل فترات عدم العمل القصيرة والعلاقات المحطمة — تلك التجارب الشائعة جدًّا التي يمر بها الشباب — ويمكن أن يبدو معجزةً صغيرة أن كثيرًا جدًّا من الناس قد أصبح لهم مسارات مهنية أكاديمية ناجحة في العلم. إن وظائف البحث الأكاديمي في العلم قليلة نسبيًّا؛ لذا فمسألة أن تعمل بالوظيفة التي تحلم بها بالكاد تكون مضمونة، حتى بعد حصولك على الدكتوراه، أو عملك بوظيفة بحثية مؤقتة فيما بعدها. إن العلم بالتأكيد مسار مهني أصعب مُقارَنةً بالقانون والطب والمحاسبة وتكنولوجيا المعلومات وما شابهها؛ حيث سوق العمل أكبر وأكثر تعطشًا لخريجي الدراسات العليا الجدد. ومع ذلك، حتى في مجال الفنون فإن العمل قاسٍ أيضًا؛ فأنا لي عدد من الأصدقاء الفنانين، وعند نقطة معينة صادفوا جميعًا فتراتٍ كان المستقبل فيها غامضًا أمامهم أكثر مما صادفتُ بكثير. أنا مسرور أني استمررتُ في هذا المسار، وكنت على استعدادٍ لاقتناص أي فرصة تلوح لي، وأنا اليومَ لا يمكن أن أترك مجالي وأعمل في مجالٍ آخَر.

(٣) مشابهات البورفيرينات

أتيت إلى ترومسو في ربيع ١٩٩٦. أقول الربيع لأننا كنا في أبريل، لكن الجليد كان لا يزال سميكًا على الأرض. لحسن الحظ، الطقس كان رائعًا، كما هو في الربيع عادة هنا؛ لذا كنا في حالة معنوية عالية. وكان لديَّ بالفعل بعض المشاريع المستقلة في طور التنفيذ: لقد درست نظرية الكثافة الوظيفية، والتي هي بالأساس صيغة بديلة للكيمياء الكمية، وذلك إلى حد كبير كهواية خلال سنوات ما بعد الدكتوراه، واستخدمتها لاستكشاف التركيبات الإلكترونية للعديد من متراكبات الفلزات الانتقالية. وقد كانت تلك النظرية لا تزال جديدة

جدًّا على علماء الكيمياء غير العضوية، والفلزات الانتقالية كانت مجالًا مفتوحًا على مصراعيه للاستكشاف. ولكني سوف آتي للكيمياء النظرية فيما بعد. اهتمامي الأول في ذلك العام هو أن أبدأ برنامجًا تجريبيًّا، وقد كان هذا أسهل في تصوره من تنفيذه؛ إذ أصبح لديَّ معمل فارغ بخزانات طرد غازات غير قياسية ولم يكن لديَّ طلاب؛ فمن منا سمع عن المنح البحثية في النرويج في تلك الأيام؟ أود جروبن أعطاني بعض النصائح الجيدة حول كتابة طلبات المنح في النرويج، وقبل نهاية عامي الأول، كان لديَّ عدد قليل من الطلاب، سواء على مستوى الماجستير أو الدكتوراه. المعامل كانت لا تزال تُمثِّل مشكلة كبيرة؛ فإذا كانت خطوط شلينك (هل تذكرين الأدوات الزجاجية الغريبة الشكل التي كنتِ تستخدمينها أحيانًا للتعامل مع المركبات الحساسة للهواء؟) من الصعب صنعها في معمل الأدوات الزجاجية البدائي الخاص بنا، فإن صناديق القفازات كانت حلمًا بعيدًا. لحسن الحظ، كان العمل يجري على قدمٍ وساقٍ في مجال البورفيرينات، والتي كنت متحمسًا لاستكشافها وكانت لا تتطلب الكثير فيما يتعلق بالأدوات المعملية.

ما كان يحدث هو أن الكيميائيين المتخصصين في البورفيرينات كانوا يعزلون العديد من الجزيئات الحلقية الكبيرة من المادة اللزجة السوداء المتكونة في نهاية عمليات تخليق البورفيرينات المعتادة التي تتم بطريقة الوعاء الواحد. فأنتِ لا تحصلين فقط على البورفيرينات، ولكن أيضًا على البورفيرينات المعكوسة النيتروجين والكورولات والسابفيرينات، والعديد من البورفيرينات الممتدة؛ باختصار، غابة من الجزيئات (شكل ٣-٣). بعض هذه الأنظمة الحلقية مثل الكورولات والسابفيرينات (ولكن ليس البورفيرينات المعكوسة النيتروجين)، كانت معروفة سابقًا ولكن فقط كنواتج نهائية لعمليات تخليق مرهقة وذات خطوات عديدة. لكن كنا نستطيع حينها أن نصل إليها بسهولة شديدة. والأهم من ذلك، كان من الممكن التلاعب بالظروف حتى يمكن أن نحصل بنحو انتقائي على إحدى الجزيئات الحلقية الكبيرة بدلًا من المجموعة الكاملة للجزيئات. لم يكن لدينا فهم كبير للحركية والديناميكا الحرارية للمسارات التي بموجبها تتجمع ذاتيًّا مونمرات البيرولات والألدهيدات والأوليجومرات المتعددة الخاصة بها في هذه الحلقات المدهشة، ولكن هذا لم يزعجنا؛ فقد كنا في سعادة غامرة أن هذه اللجينات كونت نفسها، ولم نُرد شيئًا أكثر من أن نستكشف قدرتها على الارتباط بالفلزات وخواصها الأخرى.

صديقي الإسرائيلي الرائع زيف جروس قال لي منذ فترة قصيرة إن الكورول يمكن الحصول عليه من البيرول والبنزالدهيد خماسي الفلور تحت ظروف معينة بدون مذيب.

شكل ٣-٣: تكاثف البيرول والألدهيد كمصدر للجينات حلقية كبيرة.

وبالرغم من أنه أكد على أهمية الألدهيد الذي به نقص إلكتروني، فقد وجدنا أن هذا التفاعل أدى أيضًا إلى تخليق كورولات من ألدهيدات غنية بالإلكترونات. أحد طلابي في مرحلة الدكتوراه، يُدعى إيريك ستين، أثبت أن التفاعل عمل ليس فقط للبيرول، ولكن أيضًا لـ ٣،٤-ثنائي فلور البيرول (الذي يمثل تخليقه مشكلة كبيرة؛ لسوء الحظ)، مما يؤدي لتخليق كورولات مفلورة بالكامل عند المواقع بيتا للبيرولات. بدا لفترة، كما لو أن الكورولات المستبدلة يمكن الحصول عليها بسهولة وثقة كما هي الحال بالنسبة إلى لبورفيرينات. لقد كنا مندهشين ومحبطين عندما وجدنا أن عملية تخليق الكورول الموثوق

فيها لم تعمل على نحوٍ جيد مع بيرولات أخرى مستبدلة مثل ٣،٤-ثنائي كلور البيرول و٣،٤-ثنائي إيثيل البيرول. لم ندرس التفاصيل بعد، ولكن يبدو أن تخليق الكورول في وعاء واحد حساس تمامًا للتأثيرات الفراغية، خصوصًا للمجموعات عند المواقع بيتا للبيرولات. أتطلَّع لتأكيد هذه الفرضية، وهي محاولة جديرة بالاهتمام في رأيي، باعتبار أن عمليات التخليق البسيطة هذه في خطوة واحدة تعطي لجينات معقدة ومفيدة.

(٤) منجم ذهب لاختصاصيِّي التحليل الطيفي

كنتيجة لهذه الدراسات، جمعنا بسرعة كمًّا كبيرًا من لجينات الكورول ذات بدائل فرعية متنوعة على نحوٍ نظامي. وقد حولناها مباشرة إلى متراكبات فلزية متنوعة: المنجنيز، والحديد، والكوبلت، والنحاس، والفضة، والموليبدنوم، والعديد غيرها. هذه المتراكبات ثبت أنها بمنزلة منجم ذهب حقيقي فيما يتعلق بمجال التحليل الطيفي، وأنا مسرور بشدة لأن نتائج هذه الدراسات تُعتبر مساهمة مدهشة حقيقةً للتركيب الإلكتروني غير العضوي. أنجيلا، قيمة هذه المعارف المهمة ربما يكون من الصعب عليكِ قليلًا تقديرها مقارنة، مثلًا، بمجهودنا لتطوير خلايا شمسية اعتمادًا على الكورولات والبلورات السائلة. ولكن يجب أن تدركي أن أساسيات الكيمياء (والعلم بصفة عامة) تكون دائمًا مهمة، وبدون معرفة جيدة للأساسيات، من الصعب أن نساهم بإبداع في المسائل العلمية الواقعية المعقدة (شكل ٣-٤).

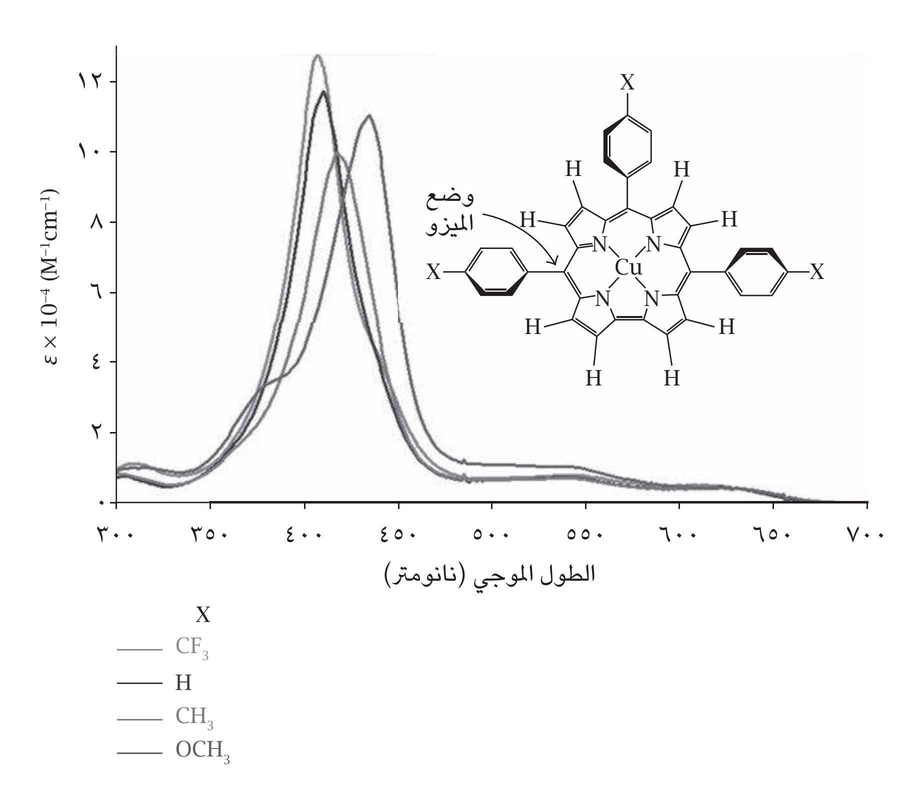
عند الحديث حول التحليل الطيفي، دعينا نبدأ بتعريف طيف الامتصاص الإلكتروني (الذي غالبًا ما يُسمَّى بطيف الضوء المرئي وفوق البنفسجي، أو ببساطة الطيف). حسنًا، إنه منحنًى يُظهر امتصاص الضوء من جانب مادة معينة كدالة للطول الموجي (أعتقد أنكِ تعرفين ذلك؛ فقد درستِ على الأقل عشرة أطياف من هذا النوع في كل يوم عملتِ في معملي). إن امتصاص الضوء (أي، الفوتونات) يثير الإلكترونات من مدارتها («الأصلية») المستقرة إلى مدارات ذات طاقة أعلى (والتي غالبًا تكون غير مشغولة قبل ذلك). إن القمم في طيف الضوء المرئي وفوق البنفسجي ومن ثَمَّ تُناظر طاقات الحالات المثارة، وببعض الخبرة والتحليل، تخبرك بالكثير حول التركيب الإلكتروني للجزيء محل البحث. وبالنسبة إلى بورفيرين بدون فلز انتقالي عند المركز، تُناظر هذه الطاقات عادةً إثارات نظام باي الأروماتي؛ أي، الشبكة الدائرية الكبيرة للإلكترونات ذات الارتباط الضعيف نسبيًّا. وفي وجود أيون فلز انتقالي تناسقي، بكل إلكترونات d خاصته، يصبح الطيف أكثر تعقيدًا قليلًا ولكن في الوقت ذاته أكثر إثارة في تحليله.

$M = H_3$, CrO, Mn, MnCl, FeCl, FePh, $Co(PPh_3)$, Cu, MoO, Ag
$X = CF_3$, NO_2, CO_2Me, COOH, H, F, CH_3, OCH_3
$Y = CF_3$, Br, Cl, F, H, CH_3

شكل ٣-٤: كورولات فلزية مُخلقة في مختبرنا. إن العديد من التوليفات من M وX وY — وليس كلها — قد جرى تخليقها.

إن كورولات الفلزات الانتقالية أكثر خصوصية لأنها تكون عادةً ذات تكافؤ عالٍ. ربما تتذكرين العشرات والعشرات من القوارير في معملنا التي تحتوي على متراكبات الكروم الخماسي والحديد الرباعي والنحاس الثلاثي والفضة الثلاثية؛ إنها تُعَد مجموعة مدهشة جدًّا وذلك بالنظر إلى ندرة حالات الأكسدة هذه. نتذكر أن هذه الحالات من الأكسدة تحدث للبورفيرينات، إن حدثت على الإطلاق، فقط في شكل مركبات وسطية نشطة بدرجة عالية. والآن، لنلقِ نظرة على أطياف الضوء المرئي وفوق البنفسجي لعائلة من كورولات النحاس، ببدائل متعددة في الوضع بارا على مجموعات الفينيل للكورولات في الوضع ميزو (شكل ٣-٥). سوف ترين أن الأطياف، خصوصًا القمة الأكبر (المسماة نطاق سوريت)، تتحرك إلى أطوال موجية أكبر بنحو واضح عندما يصبح البديل في الوضع ميزو مانحًا للإلكترونات على نحوٍ متزايد. هذا السلوك يكون في تعارض واضح مع ذلك الملاحظ للمشتقات البورفيرينية المشابهة، التي تبقى أطيافها تقريبًا بعضها فوق بعض. إن أبسط تفسير لذلك هو أن نطاق سوريت للكورولات لا يتضمن نظامَ باي حلقيٍّ كبير

(كما يفعل مع أي متراكب فلز-بورفيرين «بسيط»)؛ بدلًا من ذلك، يمتلك ما يُسمَّى بمكون انتقال الشحنة؛ وهو إثارة إلكترون من مجموعات الفينيل الطرفية إلى قلب التكافؤ العالي للجزيء. وتشير الدراسات النظرية إلى أن هذا التفسير البسيط في الحقيقة يكون صحيحًا مع كورولات النحاس. أجد بعض السعادة لكوني مشتركًا فيما قد يراه البعض وكأنه اكتشافٌ أكاديمي نوعًا ما والمتمثل في أن نطاقات سوريت المتنقلة لكورولات النحاس تُعَد من أفضل الأمثلة على انتقالات تحرُّك الشحنة، والتي لا يوجد مثلها أساسًا بالنسبة إلى البورفيرينات، وهذا شيء يستحق أن أفتخر به.



شكل ٣-٥: أطياف الامتصاص الإلكتروني لسلسلة من كورولات النحاس ذات بدائل متنوعة على نحوٍ نظامي.

(٥) نهاية الوضوح

ذكرت بالفعل أن العديد من الكورولات الفلزية ذات تكافؤ عالٍ، ولكن هذا ليس القصة كاملةً. إن لجين الكورول الثلاثي الأنيون $corrole^{3-}$ تسهل أكسدته، ولجين الكورول في كثير من الكورولات الفلزية من الأفضل أن يوصف كشارد $corrole^{\bullet 2-}$. ويصف علماء الكيمياء غير العضوية مثل هذه اللجينات بالمريبة، وهو وصف خيالي لكنه معبِّر يعني أن اللجين لا يمكن وصفه بدقة باستخدام تركيب لويس بسيط. وكانت البروفيسور إف آن ووكر من جامعة أريزونا، بتوسان أول من قدم دليلًا ملموسًا بالاعتماد على طيف الرنين المغناطيسي النووي على أن بعض كورولات الحديد، وخصوصًا متراكبات Fe(corrole)Cl، كانت مريبة؛ أي، لم تكن $Fe^{IV}(corrole^{3-})Cl$ تمامًا، ولكن كان الأفضل أن توصف بأنها $Fe^{III}(corrole^{\bullet 2-})Cl$. كان هذا وصفًا مذهلًا وقد استطعت إثباته بسرعة من خلال الحسابات الخاصة بنظرية الكثافة الوظيفية، ولو بطريقةٍ كيفية بعض الشيء. ولسوء الحظ، لم يتقبل الجميع هذه الصورة للتركيب الإلكتروني للكورول الفلزي، وتبِع ذلك جدل كبير، كان مزعجًا وحتى مؤلِمًا، ومع ذلك، وبالنظر إلى الأمر مرة أخرى، أجد أنه لم يكن على الإطلاق خطوة سلبية في رحلة بحثنا عن الكورولات.

ما زلت أتذكر مؤتمرًا في مدينة نيويورك للجمعية الكيميائية الأمريكية؛ حيث جلسنا أنا وآن في مقهًى في الدور السابع والأربعين نناقش أبحاث الكورولات. بدت آن متجاهلة تمامًا للإطلالة البانورامية حولنا وكان من الواضح أنها منزعجة بسبب ما كنا نرى أنه جدل لا حاجة له. وعندما رجعت إلى حجرتي بالفندق، لم أستطع منع نفسي من الشعور بالسعادة وقلت في نفسي: هذه مجموعة من أبرز علماء الكيمياء غير العضوية الذين أعرفهم، يتجادلون بشأن هل كان نصف إلكترون تابعًا للحديد أم للجين! من يهتم بشيء بسيط كهذا؟ تذكرت شيئًا كتبه بيتر ميدور وهو أن الخلافات العلمية تُثير كثيرًا من الشغف لأنها تدور حول أمور تافهة؛ فهي قد لا تتضمن مبالغ كبيرة من المال، ولكن تتضمن أفكارًا ومفاهيم يتمسك بها العلماء ويرفضون التخلي عنها.

ومع ذلك، دعيني أتوقف لحظة لأقول إن الكثير من الباحثين يهتمون بطبيعة الحديد ذي التكافؤ العالي. أخبرتكِ من قبل أن هذا النوع يوجد كمركبات وسطية في بعض الإنزيمات المهمة مثل السيتوكروم P_{450}؛ لذا، لا يوجد بالتأكيد تقصير في الاهتمام بالمسألة التي ندرسها، رغم غرابتها. وحيث إنه لم تكن هناك توجهات تجريبية أكثر وضوحًا للتعامل مع المسألة، فقد تطلعت للوصول إلى توجُّهٍ نظري، يكون أكثر حسمًا من استخدام

نظرية الكثافة الوظيفية، بحيث يُنهي الجدل تمامًا. وفي النهاية، استطعت فعل ذلك، ولكن الأمر أخذ سنوات من التفكير والتخطيط والعمل الجاد.

مؤخرًا جدًّا، أظهر لي خطٌّ دليليٌّ غير متوقع أهمية كون اللجينات مُريبة في كيمياء الكورولات الفلزية. أحد طلابي (ويدعى أبراهام أليميهو) استطاع الحصول بالأشعة السينية على التركيبات البلورية لاثنين مختلفين من كورولات النحاس، والاثنان امتلكا على نحوٍ غريب بنيةً غير مستوية تشبه السرج؛ تذكَّري أن النظام الحلقي للكورولات أروماتي (إنه على نحوٍ ما يُعَد نسخةً أكبر من البنزين)، وأن الكورولات الفلزية، بوجهٍ عام، من غير المتوقع أن تكون غير مستوية. علاوة على ذلك، وبما أن الكورولات ينقصها واحد من جسور الكربون التي في الوضع ميزو الموجودة في البورفيرينات، فإنها أكثر صلابة من البورفيرينات لتشوه عمودي على المستوى. لقد بدا من غير المحتمل أن التركيبات الغريبة ذات الشكل السرجي لكورولات النحاس يمكن أن تنشأ عن قوى الرص البلورية الضعيفة؛ بدلًا من ذلك، تُظهر التركيبات بوضوح وجود تأثير إلكتروني محدد قيد العمل. وباستخدام حسابات نظرية الكثافة الوظيفية، حددنا الطاقة اللازمة لتغيير شكل البنية المستوية للكورولات الفلزية المختلفة إلى البنية التي على شكل سرج. إن منحنيات الطاقة الناتجة تُظهر بوضوح أن كورولات النحاس لها الشكل السرجي أصلًا، بينما معظم الكورولات الفلزية الأخرى تكون مستوية. وكما هو الظن، ينشأ الشكل السرجي الأصيل لبنية كورولات النحاس من تفاعل مداري معين بين النحاس والكورول. لا أريد هنا مناقشة التفاصيل، ولكن ثمرة تحليلنا أن كورولات النحاس ليست متراكبات $d^8Cu(III)$ بسيطة، كما اعتقدنا؛ فهي حتى في حالاتها الأرضية المغناطيسية المعاكسة، تُعد كيانات $Cu^{II}{-}corrole^{\bullet 2-}$ مزدوجة. لقد ذكرت تلك النتائج باختصار لآن في آخر اجتماع للجمعية الكيميائية الأمريكية في مدينة سولت ليك، وقد بدت سعيدة أن رؤاها الأولية قد انعكس صداها في سياق آخر.

(٦) دور النظرية

أعرف أنكِ لم تحصلي على نحوٍ رسمي على مقدمة في الكيمياء الكمية، ولكنكِ ربما عرفتِ أشياءً قليلة عن المدارات الجزيئية. ربما تعرفين أيضًا أنه قد تكون الأداة الأكثر أهمية المتاحة لدينا اليوم للدراسات النظرية للتركيب والربط هي نظرية الكثافة الوظيفية؛ فهي تعتمد على نظرية أساسية في الميكانيكا الكمية، والتي تنص على أن الطاقة والخواص الأخرى لأي نظام إلكتروني في حالته الأرضية تُحدَّد بالكامل بالكثافة الإلكترونية. إنها تُعَد

طريقةً لحل معادلة شرودنجر التي تركِّز على الكثافة الإلكترونية، وهي مختلفة في فلسفتها عن الطرق الكمية الأولية ab initio المعتمدة على الدالة الموجية. ومن أهم مزايا تلك النظرية هي سرعتها النسبية وأنها تعطي عامةً نتائج جيدة فيما يتعلق بالفلزات الانتقالية. واليوم، يرى معظم علماء الكيمياء غير العضوية والعضوية أن الكيمياء الكمية ونظرية الكثافة الوظيفية مترادفان في الغالب (مما قد يسبب صدمة لبعض العلماء التقليديين) وأن شعبية الطرق الكمية الأولية قد قلَّت كثيرًا عما كانت عليه الحال في السابق.

إن معاوني الأساسي أثناء سنوات الدكتوراه، جان أَلملوف، عالم نظري رائع يعتمد على الطرق الكمية الأولية. وبالعمل معه في البداية، ثم بالعمل بنفسي، أدركت جيدًا متى يمكن أن نستخدم نظرية الكثافة الوظيفية، والأحيان النادرة نوعًا ما التي لا نستطيع فيها ذلك. لقد ذكرت من قبلُ أنني أُثمن بوجه خاص الأمور التي يبدو أنها تتحدى التطوير النظري (ارجع للقسم الذي يتحدث عن نظرية الكثافة الوظيفية). إن عددًا من هذه الأمور قد حُلت بطريقة مرضية بطرق كمية أولية عالية المستوى. وتُعد دراسة طاقة حالة اللف المغزلي لمتراكبات الفلزات الانتقالية مثال جيد في هذا الشأن. إن نظرية الكثافة الوظيفية غالبًا غير مضمونة لحساب الفرق في الطاقة بين الحالات المنخفضة والعالية المغزل الخاصة بمتراكب فلز انتقالي، والمميزة بالأعداد الممكنة القصوى والدُّنيا من الإلكترونات المفردة. لحسن الحظ، يمكن أن تعالج الطرق الكمية الأولية هذه المشكلة. لكن الكورولات الفلزية تمثِّل مشكلة أكثر تعقيدًا. فعندما نتعامل مع كورول كلوريد الحديد على سبيل المثال، فإن الطريقة المثلى لا يجب أن تزودنا بوصف جيد بحالات اللف المغزلي للحديد فقط ولكن أيضًا أن تصف حالات التأكسد على كلٍّ من الفلز واللجين على نحوٍ صحيح؛ أي، هل كان لجين الكورول −3 أم −2•. وهذه المتطلبات يُجرى الوفاء بها من خلال ما يُسمَّى بالطرق الكمية الأولية المتعددة التراكيب.

إن القيام بالحسابات الكمية الأولية العالية المستوى ليس بالأمر السهل، ودراسة نظام منخفض التماثل مثل البورفيرين أو الكورول على حدود ما يمكن فعله اليوم. ولزيادة فرصي في النجاح، تعاونت مع اثنين من الممارسين (في الحقيقة البنائيين) الرواد في الكيمياء الكمية الحديثة المتعددة التراكيب، بيتر تايلور من مركز الكمبيوتر الفائق بسان دييجو (بالمناسبة، كان بيت صديقي الرئيسي في سان دييجو) وبيورن روس من جامعة لوند، السويد. ورغم هذا التجمع الهائل من الخبرة، فقد اختبرت حسابات كورولات كلوريد الحديد مهارتنا وبراعتنا لأقصى حد. وبعد سنوات من العمل الجاد والبدايات

الخاطئة، حصلنا على نتائج واضحة وحاسمة وظهرت للنور صورتنا المبكرة لتركيب إلكتروني واضح، $Fe^{III}(corrole^{\bullet 2-})Cl$.

هناك ميزة مهمة للنظرية العديدة التراكيب وهي أنها لا تسمح فقط بتوصيف الحالة الأرضية للنظام ولكن أيضًا حالات مثارة عديدة. أملي كان أن تؤكد هذه الحسابات ليس فقط الحالة الأرضية لـ $Fe^{III}(corrole^{\bullet 2-})Cl$، ولكن أن تُظهر أيضًا أن حالة Fe^{IV} كانت أعلى قليلًا في الطاقة. وكان هذا سيضع نهاية للجدل. لكن لم يكن هذا ما انتهت إليه الأمور؛ فقد أظهرت الحسابات أن «كل» الحالات المنخفضة الطاقة لـ Fe(corrole)Cl من الأفضل وصفها كـ $Fe^{III}(corrole^{\bullet 2-})Cl$! فقط هي مختلفة بالنسبة إلى حالة اللف المغزلي لمركز Fe(III) وطبيعة الازدواج — سواء أكان متوازيًا أم غير متوازٍ — مع شارد الكورول؛ حالة Fe(IV) لا مكان لها؛ لذا، نجحنا في النهاية فيما نريد؛ وبدا الأمر وكأنه نهاية عهد.

(٧) من الأساسيات إلى التطبيقات

حسنًا، أنجيلا، آمل ألا أكون فقدتكِ بالكامل وسط تفاصيل التركيب الإلكتروني للكورولات الفلزية؛ فقد أردت إعطاءك لمحةً عن كيفية قيام أحدهما بمثل هذه التحليلات باستخدام مزيج من التحليل الطيفي، وتحديد التركيب بالأشعة السينية، والحسابات الكيميائية الكمية، بالإضافة إلى تقنيات أخرى لم تتَح لي الفرصة لتناولها. هذه الطرق لا تزال مفيدة، حتى لو تحركنا بعيدًا نوعًا ما عن اكتشاف الجوانب الأساسية للبورفيرينات والكورولات لتطويرها كمواد وظيفية عالية التقنية.

هناك جهد كبير دائر في معملنا لتطوير خلايا شمسية صبغية قائمة على الكورولات، التي قد سمعتِ عنها بالتأكيد من عمك كارل، الذي كان لي معه تعاون مدهش في السنوات القليلة الأخيرة. إن تلك الخلايا يُجرى تطويرها على غرار مصفوفات حصد الضوء المتعلقة بالتمثيل الضوئي، ولو على نحوٍ أبسط كثيرًا. ومثل الآخرين في المجال، نحن نفضل استخدام البورفيرينات (أو في حالتنا، الكورولات) المخلقة بدلًا من الكلوروفيلات لأن المواد المخلقة تكون أكثر خشونة وأسهل في معالجتها على نحوٍ كبير. إن تلك الخلايا في الحقيقة تتكون من صبغة عضوية مرتبطة مع التيتانيا أو شبه موصل آخر ذي تركيب نانوي، وهي من حيث المبدأ، أرخص بكثير في تصنيعها من الخلايا الشمسية العادية المعتمدة على السليكون البلوري. وبفرض قيامهما بالمهمة المتوقعة منها، فهي تستطيع أن تُحدث ثورةً في مجال تحويل الطاقة الشمسية.

ثمة تطبيق آخر محتمل للكورولات في مجال العلاج الضوئي الديناميكي للسرطان وبعض الأمراض الأخرى مثل الصدفية والضمور البقعي. يتضمن العلاج وضع بورفيرين أو صبغة أخرى على النسيج المتأثر والتعرض لإشعاع أحمر أو تحت أحمر قريب. إن الأضواء المرئية الأخرى ليس لها تأثير لأن جسم الإنسان غير مُنفذ إلى حد كبير للأطوال الموجية الأقصر. إن الضوء يثير البورفيرين إلى حالة أحادية مثارة، ومن هناك «يَعبر بين الأنظمة» إلى حالة ثلاثية مثارة تستمر لفترة أطول نسبيًّا. تذكَّري أن الأكسجين الجزيئي، الذي يوجد عمومًا حولنا في الأنسجة، هو حالة ثلاثية أرضية (أي، له اثنان من الإلكترونات المفردة مع لف مغزلي متوازي). إن البورفيرين في الحالة الثلاثية ينقل طاقته الزائدة إلى الأكسجين الجزيئي، الذي، يثار، نتيجةً لذلك إلى حالته الأحادية. وهكذا، يتفاعل الأكسجين الجزيئي في حالته الأحادية بقوة مع المادة العضوية، التي هي، في هذه الحالة، الورم أو نسيج مريض آخر. وهكذا تهلك الخلايا المهاجَمة، بعد تدميرها من قِبل الأكسجين الجزيئي في حالته الأحادية، بوجهٍ عام عن طريق الموت الخلوي المبرمج. وباستخدام معرفتنا المنهجية بتأثيرات البدائل، طورنا عددًا من الكورولات لها قدرة عالية على الامتصاص في المنطقة الحمراء وتحت الحمراء القريبة. أتمنى أن أكتب لكِ أننا عملنا على محسس جديد رائع يمكن استخدامه في مجال العلاج الضوئي الديناميكي، ولكن عملية الاختبار لا تزال جارية ونحن نتطلع بشدة للناتج الذي ستُسفر عنه.

إن المركبات الممتصة للضوء الأحمر والضوء تحت الأحمر القريب تكون أيضًا ذات أهمية كبيرة للتصوير الطبي الحيوي، خاصةً نوع التصوير المعتمد على «الامتصاص الثنائي الفوتون» (الذي هو ظاهرة مثيرة للاهتمام يحدث فيها امتصاص متزامن لفوتونين بواسطة جزيء). إن هذه العملية التي تكون عادة ذات شدة قليلة جدًّا (إذ إن أطياف الضوء المرئي وفوق البنفسجي المعروضة فيما سبق كلها تتضمن امتصاصًا أحادي الفوتون)، من الممكن أن تكون قوية على نحوٍ هائل عند استخدام مشتقات البورفيرينات الثنائية والقليلة الوحدات، وكذلك بعض التجميعات فوق الجزيئية المرتبطة بارتباط ضعيف. مرة ثانية، المركبات الممتصة للضوء المرئي العادية ليست مفيدة هكذا بسبب الامتصاص القوي لمعظم الأطوال الموجية المرئية من قبل الأنسجة البشرية. وهناك ميزة كبيرة لعامل التصوير المعتمد على الامتصاص الثنائي الفوتون وهي أنه يمكن تمييزه بدقة شديدة في أي نسيج أو مادة حيوية أخرى لأن النسيج المحيط لا يكون له أي امتصاص خلفي. مرة أخرى، نحن مهتمون جدًّا بعمل بعض من الكورولات خاصتنا كمركبات ممتصة للضوء تعتمد على الامتصاص الثنائي الفوتون.

بالمناسبة، إذا أُصبتِ بالحيرة من كثرة المشروعات المشار إليها أعلاه وتساءلتِ إن كان هناك خيط مشترك يجمع بينها، فالإجابة هي «نعم». كلها تنبع من اهتمامنا بأساسيات البورفيرينات والكورولات، وتركيبها الإلكتروني وأطيافها ونشاطها الكيميائي. نحن ببساطة نتتبع هذه الاهتمامات من أجل الوصول إلى نتائجها المنطقية؛ أي، بعض تطبيقاتها المفيدة. وهناك مثال رائع في هذا الشأن وهو صديقكِ الرائع آدم تشامبرلين الذي يتمحور مشروع ما بعد الدكتوراه خاصته حول الحسابات على الكمبيوتر الفائق ذات النطاق الواسع المتعلقة بالامتصاص الثنائي الفوتون للبورفيرينات والكورولات والذي يحاول أن يصوغ قواعد بسيطة لتصميم مركبات قوية ممتصة للضوء قائمة على الامتصاص الثنائي الفوتون. إنه عالم نظري على نحوٍ أصيل، ولكنني لن أكون مندهشًا إذا أصبح بعد عامين أحد المشتركين في تطوير عامل تصوير جديد رائع يقوم على الامتصاص الثنائي الفوتون. إن البحث النظري والتطبيقي يسيران جنبًا إلى جنب في معملنا، وأعتقد أن هذا أمر رائع على نحوٍ كبير؛ فمن المهم ألا نركز على أحدهما دون الآخر.

حسنًا، أتمنى أن تكوني قد استمتعتِ بتلك الجولة القصيرة في كوكبنا الأرجواني! أنا بالتأكيد أتطلَّع لرؤيتك ثانيةً قريبًا، ربما في اجتماع الجمعية الكيميائية الأمريكية القادم في سان دييجو. وإذا رغبتِ في زيارتي ثانيةً هنا في النرويج، فأنتِ بالطبع مرحَّب بكِ. أتمنى لكِ التوفيق في سنتك الجامعية الثانية.

أبهيك

قراءات إضافية

Ghosh, A. A perspective of pyrrole-aldehyde condensations as versatile self-assembly processes (mini review). *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, *43*, 1918–1931.

Ghosh, A. (Ed.). *The Smallest Biomolecules: Diatomics and Their Interactions with Heme Proteins*, Elsevier, Amsterdam, 2008.

Milgrom, L. R. *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

الفصل الرابع

التخدير: لا تنسَي الكيمياء التي تعلمتِها

جوناثان إل سسلر
جامعة تكساس في أوستن
دانيال آي سسلر
مستشفى كليفلاند كلينك

البروفيسور جوناثان إل سسلر حصل على درجة البكالوريوس في الكيمياء عام ١٩٧٧ من جامعة كاليفورنيا، ببيركلي. وحصل على درجة الدكتوراه في الكيمياء العضوية من جامعة ستانفورد عام ١٩٨٢ بالتعاون مع البروفيسور جيمس بي كولمان. وكان زميل ما بعد الدكتوراه في برنامج زمالة مؤسسة العلوم الوطنية والمركز الوطني الفرنسي للبحث العلمي، ومؤسسة العلوم الوطنية ومنظمة حلف شمال الأطلنطي، أولًا مع البروفيسور جان-ماري لين في ستراسبورج بفرنسا وبعد ذلك مع البروفيسور إيواو تابوش في كيوتو، اليابان. وفي سبتمبر ١٩٨٤، شغل وظيفة أستاذ مساعد للكيمياء في جامعة تكساس في أوستن؛ حيث يشغل حاليًّا كرسي رولاند كيه بيتيت. وضع البروفيسور سسلر، أو شارك في وضع، ما يزيد عن ٥٠٠ بحث وألَّف كتابَين (مع د. ستيفن جيه ويجهورن والدكتورين فيليب إيه جايل و‌وون-سيوب تشو، على التوالي). وهو أيضًا صاحب أكثر من ٧٥ براءة اختراع صادرة من الولايات المتحدة. وقد شارك في تأسيس شركتين، فارماسايكليكس المحدودة، وآنيونيكس المحدودة، وتنظيم مؤتمرات دولية عديدة عن البورفيرينات والكيمياء فوق الجزيئية

وكيمياء الجزيئات الحلقية الكبيرة. وبالإضافة إلى الإنجليزية، يتحدث الفرنسية، والإسبانية، والألمانية والعبرية، ويمكن أن يفهم اليابانية والإيطالية، ويدرس الكورية.

درس دانيال آي سسلر بكلية الطب في جامعة كولومبيا، وأتم برنامجَي إقامة في طب الأطفال والتخدير في جامعة كاليفورنيا، لوس أنجلوس. وهو الآن أستاذ كرسي في قسم بحث النتائج في مستشفى كليفلاند كلينك. وتشمل جمعية بحث النتائج التي أسسها د. سسلر ١٠٠ باحث في ١٠ دول. وهي تنسق حاليًّا أكثر من ١٠٠ دراسة تشمل ١٢ تجربة نتائج كبيرة متعددة المراكز. وقد نشر د. سسلر كتابًا عن الخفض العلاجي لدرجة حرارة الجسم، وأكثر من ٤٢٥ ورقة بحثية كاملة. ودرَّب ٧٠ زميلًا بحثيًّا، أربعة منهم ترأَّسوا أقسام تخدير. ومن ضمن الجوائز التي حصل عليها: زمالة فولبرايت وجائزة التميز في البحث من الجمعية الأمريكية للتخدير في ٢٠٠٢.

مرحبًا أنجيلا

أنا عائد لتوِّي من زيارة لأخي، دانيال آي سسلر. وهو أستاذ كرسي تخدير في قسم بحث النتائج في مستشفى كليفلاند كلينك في أوهايو. أنتِ لا تتذكرينه، لكنه يتذكركِ؛ فمن عدة سنين مضت عندما كان عمركِ ٧ سنوات، ربما تتذكرين أنكِ نُقلتِ على عجلٍ إلى جامعة كاليفورنيا، لوس أنجلوس للخضوع لعملية عاجلة لاستئصال الزائدة الدودية. إذا كنت تتذكرين ذلك، فربما تتذكرين الرعاية الكبيرة التي أدت إلى شفائك، وبالنظر إلى الأمر، فربما تعتقدين أن الجراحة مخيفة ولكنها روتينية في الأساس. لكن في واقع الأمر، لقد كنتِ على وشك الموت.

كان أخي طبيب تخدير مقيمًا في تلك الجامعة في ذاك الوقت، وهو يتذكر حالتكِ لأنك واجهتِ مضاعفات نادرة وخطيرة. إنكِ معنا اليوم لأنه بسرعة ودقة شخَّص حالتك وقدَّم العلاج المناسب. وبما أنكِ تدرسين الآن الكيمياء العضوية وتبدئين في التفكير في خياراتك المهنية، فأنا متأكد أنكِ ستجدين من الشائق التفكير في كيف أن هذا التشخيص — وفي الحقيقة، جانب كبير جدًّا من علم التخدير الحديث — يعتمد على فهمٍ تفصيلي للكيمياء، وتقدير ذلك. يوجد أيضًا، مع ذلك، جوانب عديدة من التخدير بعيدة تمامًا عن الفهم

الجيد. وهناك فرص للبحث المستقبلي. آمل أن تضعيها في الاعتبار بينما تسعَين لتطوير مهاراتك بوصفك كيميائية. والآن، دعينا نناقش ما حدث أثناء تخديرك، وهو يُعَد مثالًا رائعًا لتلخيص التقدم الذي وصل إليه هذا المجال الساحر. وسوف يسمح ذلك أيضًا لأخي بتوضيح كيف أن الفضل يرجع إلى الكيمياء في أنكِ ما زلت على قيد الحياة حتى الآن.

عندما أتيتِ للخضوع للجراحة، لم تكوني تعرفين أنك كنت على وشك الدخول في أقل ما يمكن وصفه بأنه مغامرة كيميائية كبيرة. يمكن القول إن جسم الإنسان هو أكثر نظام كيميائي معروف لدينا تعقيدًا. إن كل العقاقير تقريبًا، وفيها عقاقير التخدير، تعمل عن طريق تعديل كيمياء أجسامنا. في حالات كثيرة، الآليات الأساسية لذلك تكون مفهومة جيدًا وتشمل تنشيطًا أو تثبيطًا محددًا لعملية بيولوجية رئيسية؛ لكن في حالات كثيرة أخرى، لا يكون الأمر كذلك. إن أحد أعظم التحديات في تطوير العقاقير، والتي يمكن للكيميائيين أن يكون لهم تأثير فيها، هو فهم كيف تعمل العقاقير المعروفة؛ الأمر الذي يمكن بدوره أن يضع الأساس لتصميم عقاقير أفضل. (في بقية هذا الرسالة، سنستخدم التعريف التقليدي للعقَّار والمتمثل في كونه أي مادة عندما تُحقن في فأر تجارب، تنتج ورقة علمية!) إن أحد التوجهات المهمة في هذا الشأن يتضمن فهم كيف ترتبط تغييرات محددة في التركيب بمعاملات أساسية مثل الفاعلية، والسُّمِّية ومعدلات التصفية، وهكذا؛ لأن هذا يوفر غالبًا أساسًا لتحسين فئة معينة من العوامل للاستخدام الإكلينيكي. وهذا المبدأ مُمثل بنحو جيد في التخدير الذي تلقيتِه وأنتِ في السابعة من عمرك.

يمكن تقسيم التخدير بصورةٍ عامة إلى تخدير موضعي وتخدير عام، وفئة التخدير العام يمكن تقسيمها إلى تخدير وريدي واستنشاقي. ومكونات التخدير العام هي «التنويم» (فقد الوعي) وتسكين الألم (فقدان الإحساس بالألم) والتحكم في المنعكسات مثل نبض القلب وضغط الدم وارتخاء العضلات (وذلك لمنع المريض من الاستيقاظ والذهاب إلى المنزل في وسط الجراحة). لقد أُعطيتِ عقَّارًا من كل فئة من التخدير، كلٌّ لغرض محدد. وهذه الرعاية والتخطيط أمران أساسيان في أي علاج طبي حديث ومفتاحان لجعل أي جراحة ناجحة. ومع ذلك، فإن اختيار وإعطاء التخدير أمر صعب للغاية. إن الناس في الغالب يقلقون من الجراحة؛ لكن الأخطار المرتبطة بالتخدير تزيد غالبًا عن تلك المتعلقة بالجراحة. وهذا صحيح بنحوٍ خاص فيما يُسمَّى بالجراحات البسيطة. وكما ستوضح قصتكِ، لا يوجد ما يُسمَّى بالتخدير البسيط.

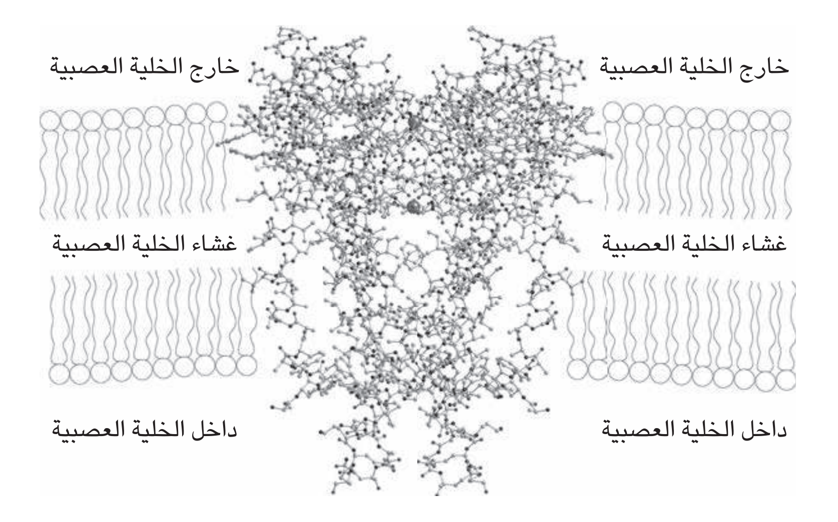
(١) التخدير الموضعي

إن أول نوع تخدير حصلتِ عليه، وهو الليدوكايين، حُقن في الجزء الخلفي من يدكِ اليسرى. ولقد أُعطيتِهِ ليخدِّر الموضع الذي بعد دقائق كانت ستُوضع فيه القسطرة الوريدية. الليدوكايين هو مركب أميني بسيط؛ شيء يمكن أن تحضريه بسهولة في معمل عضوي. إنه شبيه تخليقي للمركبات شبه القلوية الطبيعية المعقدة التي تحتوي على النيتروجين مثل الكوكايين (انظري شكل ٤-١ للاطلاع على تركيبي الليدوكايين والكوكايين). من المثير للاهتمام أن الكوكايين، الذي عرف شعب الإنكا القديم خصائصه المسكنة منذ قرون مضت، كان أول مركَّب يُستخدم كمخدرٍ موضعي من قِبل ممارسي الطب الغربيين. وقد ظل لبعض الوقت المخدر الوحيد المعروف. إن الكوكايين قابض قوي للأوعية ولكنه معروف بصفاته النفسية (فهو يُحسِّن عمل الأعصاب، ومن ثَمَّ المزاج والسلوك)؛ لهذا هو مادة خاضعة للرقابة، وهو الآن نادر الاستخدام طبيًّا، على الرغم من أنه يُستخدم أحيانًا لتخدير داخل الأنف، تحديدًا لأن خواصه القابضة للأوعية تساعد في التحكم في النزف. على أي حال، إنكِ لم تحصلي على كوكايين عندما كنت في عمر السابعة!

شكل ٤-١: تركيب الليدوكايين (يسارًا) والكوكايين (يمينًا). يُعطى هذان المركبان ويستخدمان كمخدرٍ موضعي في شكل ملح الهيدروكلوريد خاصتهما. وفي الشكلين البروتونيين هذين، هما يعملان كشبيه لكاتيون الصوديوم ويسدَّان القنوات الأيونية المهمة في نقل الإشارات العصبية.

بعد دقائق قليلة، خُدرت يدكِ بدرجة كافية لإدخال الإبرة الأكبر الخاصة بالقسطرة الوريدية. وقد نتج هذا التأثير التخديري من سد القنوات الأيونية المبوبة بالجهد في غشاء الخلايا العصبية. وفي السنوات الأخيرة، أصبحت أهمية القنوات الأيونية في عمليات متنوعة مثل التذوق، ونقل الإشارات العصبية، وتنظيم الضغط الإسموزي الخلوي معروفة على

نحوٍ متزايد. في واقع الأمر، حصل رودريك ماكينون وزميل له على جائزة نوبل لعام ٢٠٠٣ في الكيمياء لدراساته التركيبية للقنوات الأيونية (انظري شكل ٤-٢ للاطلاع على تركيب القناة الأيونية للبوتاسيوم الذي توصل إليه ماكينون وزملاؤه). في حالة الليدوكايين والمخدرات الموضعية الأخرى، تسمح القناة ذات الصلة عادةً بمرور لكاتيونات الصوديوم من خارج إلى داخل الخلايا العصبية. وهذه عملية انتقال أيوني مهمة تساعد عادةً في تراكم جهد فعل (فصل شحنات) عبر الغشاء، وهو شيء مطلوب لنقل النبضات العصبية أولًا إلى المستوى الموضعي وبعد ذلك في النهاية إلى المخ.



شكل ٤-٢: تركيب القناة الأيونية للبوتاسيوم كما توصَّل إليها ماكنيون وزملاؤه، الذين حصلوا على جائزة نوبل لجهوداتهم في هذا الشأن. وقد عُدل هنا لإظهار المكان التقريبي للقناة داخل الغشاء. لاحظ كاتيونَي البوتاسيوم المرتبطين؛ حيث يُعتقد أن حركتهما خلال قناة وظيفية تؤدي إلى تدفق أيوني. إن مثل هذا التدفق الأيوني ضروري لعدد من العمليات البيولوجية، وفيها نقل الإشارات العصبية الذي يعوقه مواد التخدير الموضعي مثل الليدوكايين والكوكايين. (هذا الشكل طوره مشكورًا السيد داستين جروس، وهو طالب دكتوراه يعمل مع جون، مستخدمًا الإحداثيات المنشورة.)

للتبسيط، يمنع الليدوكايين انتقال الإشارات العصبية من خلال العمل كبديل لكاتيون الصوديوم. إنه نشط فقط في شكله الأمونيومي البروتوني؛ وذلك لأن شكل القاعدة الحرة

أو الشكل المتعادل ينقصه الشحنة الموجبة التي هي ملمح مميز لكاتيون الصوديوم. الليدوكايين، لحسن الحظ، مثل معظم ما يُسمَّى بالأمينات الثلاثية، قاعدي بدرجة كافية بحيث يصبح بروتوني عند الأس الهيدروجيني الفسيولوجي (الذي يكون عامةً ٧,٤؛ سنعرض المزيد عن هذا لاحقًا). (هذا التفاعل الحمضي القاعدي موضح في شكله العام في المعادلة 1-4 حيث R تمثِّل بديلًا عامًّا و«:» تُمثِّل زوجًا وحيدًا من الإلكترونات.) إن الليدوكايين البروتوني يمتلك أيضًا المكمل ذا الحجم والشكل المناسبين لسد قناة الصوديوم وهو كاره للماء على نحوٍ كافٍ بحيث يُمتص في الخلايا العصبية.

$$R_3N: + H_2O \rightleftarrows R_3NH^+ + OH^-. \qquad (4-1)$$

للحفاظ على القابلية للذوبان، ولأنه يوفر الشكل البروتوني النشط، يُعطى الليدوكايين في شكل ملح الهيدروكلوريد منه. من المثير للاهتمام أن الكوكايين عندما يُستخدم كمخدر موضعي، فإنه يُعطى أيضًا في شكل ملح الهيدروكلوريد منه. إن هذا الشكل هو الذي ينتج التخدير الموضعي ويمنع الإحساس بالألم، كما هي الحال مع الليدوكايين. وبما أنه ملح، فإن هذا الشكل من الكوكايين يكون له قابلية كبيرة للذوبان في الماء. وهذه النوعية من المركبات، التي يصفها الكيميائيون بأنها «محبة للماء» (أيْ «قابلة للذوبان في الماء») أو «كارهة للدهون» (أيْ غير قابلة للذوبان في الدهون)، لا تَعبر ما يُسمَّى بالحاجز الدموي الدماغي بسهولة. (جدير بالذكر هنا أن «كره الماء» مصطلح تُوصف به المركبات القابلة للذوبان في المواد العضوية وليس في الماء. وهو يُستخدم كمرادف لمصطلح «حب الدهون»؛ أي، القابلية للذوبان في الدهون. أما مصطلح «كره الدهون»، المرادف على نحوٍ عام لمصطلح «حب الماء»، فتُوصف به المركبات القابلة للذوبان في الماء.) إن هذا الحاجز يتكون من طبقة من خلايا بها دهون لها موصلات محكمة تحمي الدماغ بمنع الدخول السريع لمواد قابلة للذوبان في الماء. على العكس، يمكن لجزيئات صغيرة محبة للدهون (أي، قابلة للذوبان في المواد العضوية) أن تعبر الحاجز الكاره للماء المنشأ من قبل هذه المجموعة من الخلايا بسهولة.

الشكل القاعدي الحر للكوكايين هو مثال للجزيء الصغير المحب للدهون (أي، القابل للذوبان في المواد العضوية). لهذا، فإنه يمر عبر الحاجز الدموي الدماغي ويُحدث آثاره النفسية على نحوٍ أسرع بكثير من ملح الهيدروكلوريد المقابل. ولهذا، فإن هذا الشكل من الكوكايين يحبه مدمنو المخدرات. في الحقيقة، توجد أمثلة شهيرة لأفراد حاولوا صنع هذا

شكل ٤-٣: تركيب ثنائي إيثيل الأثير، وهو أول عقَّار تخدير قوي ظهر. ولأن الأثير قابل للذوبان جدًّا في الدهون، فإن إحداث تأثير التخدير بواسطة هذا العقَّار والإفاقة منه كلاهما يأخذان وقتًا طويلًا. والأثير أيضًا قابل للاشتعال وقد تسبب في انفجارات قتلت الكثير من المرضى الخاضعين لعمليات جراحية وذلك قبل تطوير عقاقير تخدير غير قابلة للاشتعال.

الشكل من الكوكايين ونتج عن ذلك آثار كارثية، وهذا يرجع إلى أنهم استخدموا ثنائي إيثيل الأثير (الذي يُشار إليه عامةً ب «الأثير»؛ انظري شكل ٤-٣ للاطلاع على تركيبه)، وهي مادة قابلة للاشتعال بشدة، لعزل شكل القاعدة الحرة بعد نزع البروتون من هيدروكلوريد الكوكايين المتاح بسهولة أكبر. إنها لمصادفة مثيرة للاهتمام أن الأثير الذي يُستخدم لتنقية أول مخدر موضعي، وهو الكوكايين، كان أيضًا أول عقَّار تخدير استنشاقي قوي. سوف نناقش عقاقير التخدير الاستنشاقية فيما بعد عندما نصل إلى هذا الجزء من عملية تخديرك. ولكننا نحتاج أولًا أن نتأمل قليلًا تركيب الليدوكايين والكوكايين.

إن كلًّا من هيدروكلوريد الليدوكايين وهيدروكلوريد الكوكايين محب للدهون (أي، قابل للذوبان في الدهون) وقابل للذوبان في الماء. هذا التناقض الظاهري في خواص الذوبان ينشأ من حقيقة أن أنيون الكلوريد ليس مرتبطًا بشدة في الماء؛ بدلًا من ذلك، عند الأس الهيدروجيني الفسيولوجي، توجد هذه المركبات في شكل كاتيونات «دهنية» كبيرة. وهذا ملمح مهم يمكنكِ بسهولة ملاحظته من خلال النظر إلى التراكيب الكيميائية الخاصة بكل منها (انظري شكل ٤-١). إن الشيء الذي ربما لن تقدِّريه، مع ذلك، هو أن الشكلين البروتونيين الخاصين بالليدوكايين والكوكايين مؤثران كمخدر موضعي لأنهما يحدثان توازنًا مناسبًا بين كُره الماء وحب الماء.

إن التوازن بين كُره الماء وكره الدهون مسألة مهمة في عملية تطوير العقاقير. وهو مهم على نحوٍ خاص في تطوير واستخدام عقاقير التخدير. وفي حالة عقاقير التخدير الموضعي، حُب الماء الزائد يسرع بداية عملية منع الألم لأن العقَّار يتحرك بسرعة عبر السائل الخارج الخلوي، الذي يكون معظمه ماءً. لكن فترة سريان المفعول تكون قصيرة نسبيًّا؛ لأن العقَّار يرتبط على نحوٍ ضعيف بالأنسجة العصبية المحبة للدهون. وفي حالتكِ،

اختار دان عقَّار الليدوكايين المحب للماء نسبيًّا (مثل ملح الهيدروكلوريد خاصته) لأن مفعوله يسري بسرعة ويستمر لفترة قصيرة، وهو الأمر الذي كنتِ تحتاجينه.

إن التوازن بين كُره الماء وحُب الماء يساعد أيضًا في توضيح الاختلافات بين العديد من العقاقير المضادة للالتهاب غير الستيرويدية المعروفة التي تُصرف بدون وصفة طبية. على سبيل المثال، الإيبوبروفين، الذي يتأيض بسرعة إلى مواد محبة للماء نسبيًّا، يعمل بسرعة، في حين أن النابروكسين محب للدهون أكثر، ومن ثَمَّ يبدأ مفعوله في السريان على نحوٍ أبطأ ولكن مفعوله يستمر مدة أطول (انظري شكل ٤-٤ للاطلاع على تركيبيهما).

O⁻Na⁺ O O⁻Na⁺ O O

شكل ٤-٤: تركيب كلٍّ من الأيبوبروفين والنابروكسين. الأيبوبروفين يتأيض بسرعة إلى مواد محبة للماء نسبيًّا وهو سريع التأثير. في المقابل، النابروكسين الذي يحتوي على وحدة فرعية من النفثالين الكارهة للماء محب أكثر للدهون؛ ومن ثَمَّ فهو بطيء المفعول لكن مفعوله يستمر لفترة أطول.

إن التوازن بين كُره الماء وحب الماء يحدد أيضًا الخواص الإكلينيكية للمسكنات الأفيونية، وهي المركبات التي تقلل الألم بدون تقليل الوعي «كثيرًا». إن عشرات المواد الأفيونية تُستخدم روتينيًّا في العلاج الإكلينيكي، ومن أسباب توافر الكثير منها هو أنها تمتلك أزمنة بداية سريان مفعول وفترات سريان مفعول مختلفة، وهذا يسمح للأطباء باختيار الأفضل منها لكل حالة. إن معظم العقاقير الأفيونية تتفاعل مع نوع واحد من المستقبِلات، مستقبِل μ الأفيوني وهو، مثل معظم المكونات الخلوية، محب للدهون؛ ومن ثَمَّ فإن المحدد الأساسي لزمن بداية سريان المفعول هو حب الدهون، تمامًا كما هي الحال مع عقاقير التخدير الموضعي والعقاقير المضادة للالتهاب غير الاستيرويدية.

على سبيل المثال، إن الهيدرومورفون (الاسم التجاري هو دايلوديد) محب للماء (فهو، مثل الليدوكايين والكوكايين، يمتلك نيتروجين سهل البرتنة، وفي الواقع، يُجرى إعطاؤه بوجهٍ عام في شكل ملح الهيدروكلوريد خاصته). هذا المسكن، الموضح تركيبه في شكل ٤-٥، يمتلك بداية سريان مفعول بطيئة (حوالي ٢٠ دقيقة ليصل إلى أقصى تأثير حتى بعد

شكل ٤-٥: تركيب الهيدرومورفون، وهو مسكن أفيوني. تقريبًا كل المواد الأفيونية، تتفاعل مع مُستقبِل μ الأفيوني. ولا يوجد فرق فسيولوجي أو إكلينيكي بين المواد الأفيونية المشروعة مثل المورفين، وغير المشروعة مثل الهيروين. في واقع الأمر، كان يُعتقد أن الهيروين مشابه لا إدماني للمورفين عندما طُور في البداية.

حقنه في الوريد)، ومع ذلك، يدوم تأثيره عدة ساعات. إن سبب تأخر بداية سريان مفعول هذا العقَّار القابل للذوبان في الماء نسبيًّا هو أنه لا يستطيع أن يَعبر الحاجز الدموي الدماغي بسهولة. لكن بمجرد أن يدخل إلى الدماغ، يبقى متاحًا للتفاعل مع مستقبلات μ الأفيونية، مما يجعل له أثرًا طويلًا. في المقابل، المشابه الأفيوني التخليقي القابل للذوبان في الدهون، الفينتنيل، (انظري شكل ٤-٦) يمتلك زمن بداية سريان مفعول يبلغ حوالي دقيقة لأنه يعبر الحاجز الدموي الدماغي بسرعة. ومع ذلك، تبقى خواصه التسكينية من ١٠ إلى ١٥ دقيقة فقط لأن هذا العقَّار يكون قابلًا للذوبان جدًّا بحيث يُعاد توزيعه (أي، «يُمتص») بواسطة الأنسجة الدهنية التي ليس لها مستقبلات أفيونية. هذا الامتصاص غير النوعي ينهي تأثيره الفسيولوجي. وبخلاف ذلك، فإن تسكين الألم سيبقى لساعات؛ لأن العقَّار يتأيض ببطء. لذلك، بينما تتحدد فترة سريان مفعول المواد الأفيونية بقابلية الذوبان في الماء والدهون النسبية، فإن بعض الآليات الأخرى لها أيضًا دور في هذا الشأن. ومن الواضح أن طبيب التخدير يحتاج لوضع هذا في الاعتبار، وإلا سوف يعاني المرضى بعض العواقب الشديدة!

شكل ٤-٦: تركيب الفينتنيل، المشابه الأفيوني التخليقي القابل للذوبان في الدهون.

(٢) أجهزة المتابعة

أثناء الدقائق القليلة المطلوبة لتخدير يدكِ، أدخل دان الإصبع الوسطى ليدكِ اليمنى في مقياس التأكسد النبضي (انظري شكل ٤-٧). هذا الجهاز هو، في جوهره، مقايس للطيف الضوئي بطولَين موجيَّين ويستخدم الامتصاص التفاضلي في الجزء الأحمر من الطيف المرئي (٦٦٠ نانومترًا)، وفي الطيف تحت الأحمر القريب (عادة ٩٤٠ نانومترًا) ليتابع التركيز النسبي للهيموجلوبين المؤكسد وغير المؤكسد في الدم الشرياني. ربما تتذكرين أن الدم الشرياني أكثر حمرة من الدم الوريدي؛ وهذا لأن الدم الشرياني به أكسجين ويمتص الضوء عند ٦٦٠ نانومترًا، على نحوٍ أقل من الشكل غير المؤكسد (العكس صحيح عند ٩٤٠ نانومترًا). مبدئيًّا، إن قانون بير-لامبرت الذي تعلمتِه العام الماضي في مقرر الكيمياء (الذي ينص على أن هناك علاقة خطية بين الشدة الضوئية والتركيز لأي محلول مثالي) يمكن أن يُستخدم لحساب التركيز المطلق لكلٍّ من الهيموجلوبين المؤكسد والهيموجلوبين غير المؤكسد من كمية الضوء المارِّ عبر إصبعك عند طولٍ موجي مفرد. مع ذلك، فإن وجود أشياء ماصة أخرى (وفيها طلاء الأظافر!) يجعل مثل هذه القياسات غير دقيقة. ولحسن الحظ، باستخدام طولَين موجيَّين؛ حيث يختلف امتصاص شكلَي الهيموجلوبين المؤكسد وغير المؤكسد على نحوٍ كبير (في الطيفين المرئي وتحت الأحمر القريب كما أوضحنا من قبل)، يمكن حساب نسبة هذين الشيئين مع وجود تداخل قليل نسبيًّا. هذا يسمح بمتابعة مدى أكسدة الدم في الوقت الحقيقي. ويمكن القول إن مقياس التأكسد النبضي هو الجهاز الأكثر أهمية من بين عشرات أجهزة المتابعة التي يستخدمها أطباء التخدير عادةً.

إن الهيموجلوبين (الذي يُعَد حامل الأكسجين في الدم الشرياني) يكون عامةً مشبعًا بالكامل تقريبًا عندما يتنفس الناس الأصحاء هواءً تحت ظروف عادية من الحرارة والضغط (أي، قرب مستوى سطح البحر). إن التشبع المنخفض يشير إلى أن هناك مشكلة كبيرة. ولسوء الحظ، مقياس التأكسد النبضي ليس مقياسًا يمكن الاعتماد عليه بالكامل فيما يتعلق بعملية التنفس؛ فعلى سبيل المثال، يمكن أن يكون لدى المريض ضغط جزئي زائد من ثاني أكسيد الكربون في الدم الشرياني وما زال يمتلك تشبعًا أكسجينيًّا كاملًا، خاصةً عندما يحصل على أكسجين إضافي. كما لا يستطيع هذا المقياس أيضًا إعطاء مؤشر عن وجود تسمم بأول أكسيد الكربون. (تجدر الإشارة إلى أن ضحايا استنشاق الدخان يحصلون غالبًا على تركيزات عالية من أول أكسيد الكربون والتي يمكن أن تكون مميتة لأن أول أكسيد الكربون يرتبط تقريبًا على نحوٍ لا يمكن عكسه مع



شكل ٤-٧: مقياس تأكسد نبضي، وهو مقياس للطيف الضوئي بطولَين موجيَّين يقيس تشبع الهيموجلوبين المؤكسد في الدم. ويعد على الأرجح أهم أجهزة المتابعة المستخدمة في عملية التخدير.

الهيموجلوبين، مانعًا الأكسجين من الارتباط به. ومع ذلك، أول أكسيد الكربون موجود في نَفَس المرضى الأصحاء لأنه يتكون بكميات صغيرة من التكسير (الأيض الهدمي) الطبيعي للهيم، وهي مجموعة ضميمة لبورفيرين الحديد في الهيموجلوبين. ويمكن أن يتكون أول أكسيد الكربون أثناء التخدير من التكسير غير المرغوب لبعض عقاقير التخدير الاستنشاقية في عملية احتجاز ثاني أكسيد الكربون التي سنناقشها هنا باستفاضة. ورغم خطورة هذه المضاعفة الأخيرة، فيمكن تجنبها من خلال الاختبار المناسب لعقَّار التخدير، ومعدلات التدفق، والأكثر أهمية عدم ترك جهاز امتصاص ثاني أكسيد الكربون

حتى يجف.) ويرجع هذا إلى أن شكلَي الهيموجلوبين المرتبَطين مع أول أكسيد الكربون والأكسجين الجزيئي يتميزان بلون أحمر فاتح متماثل. وغنيٌّ عن البيان أن هذه أمور يجب أن يضعها أطباء التخدير في الاعتبار!

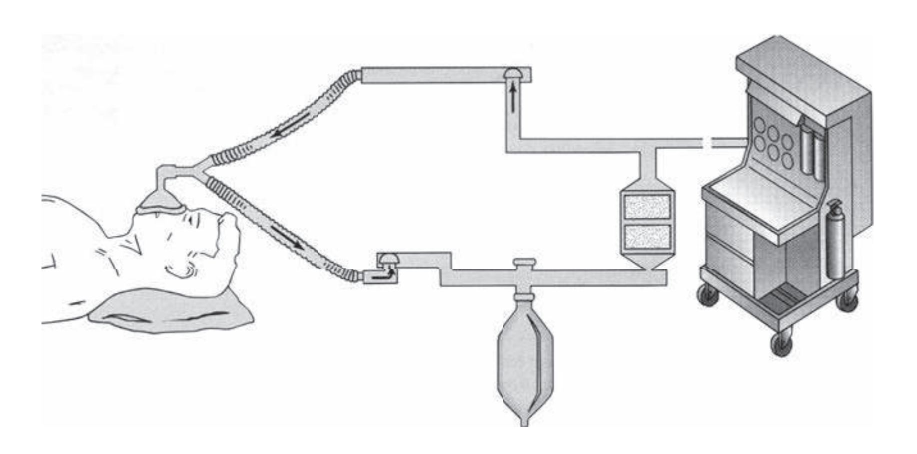
في ظل جوانب القصور الموجودة في مقاييس التأكسد النبضي، جرى توصيلكِ بمقياس غاز الزفير، والذي يتابع النفَس الذي يخرج من رئتيك. هذا المقياس يستخدم فقط طولًا موجيًّا واحدًا من الضوء تحت الأحمر، المقابل لذبذبة الكربون وأكسجين ليقدِّر مباشرةً كمية ثاني أكسيد الكربون في نفس المريض. وعلى الرغم من كونه أبسط تقنيًّا من مقياس التأكسد النبضي، فإن مبدأ عمل الاثنين واحد، وهو أنه كلما زاد تركيز ثاني أكسيد الكربون، كان الامتصاص أقوى (الضوء تحت الأحمر، في هذه الحالة؛ يمتلك ثاني أكسيد الكربون ذبذبة تمدد غير متماثلة شديدة — وهي حركة تشوه الشكل الساكن من الترتيب O–C–O إلى التركيب O—C—O عند ٢٣٤٥سم$^{-١}$). (من المثير للاهتمام، إن تمدد O–C–O المتماثل المقابل يكون ضعيفًا. وهذه الحركة، التي تُحوِّل الشكل الساكن من الترتيب O–C–O إلى التركيب O—C—O، لا تؤدي إلى تغير في الوضع ثنائي القطب الدائم، ولهذا، فهي ممنوعة. وسوف تتعلمين أساس هذه القاعدة العامة العام القادم عندما تدرسين قواعد الاختيار الطيفية في مقرر الكيمياء الفيزيائية.) بعد ذلك، يسمح استخدام منحنيات المعايرة بتقدير ضغوط ثاني أكسيد الكربون الجزئية.

الضغط الجزئي الخارج لغاز ثاني أكسيد الكربون مهم لأنه يقيس تناسب التهوية ويعطي قياسًا للأس الهيدروجيني للدم؛ وهذا لأن الغاز الخارج من الرئتين يكون في توازن مع الدم المار خلال الرئتين. (لاحظ أن الدم يحمل ثاني أكسيد الكربون، الناتج من الأيض الهوائي، إلى الرئتين في شكل حمض الكربونيك، H_2CO_3.) ونظرًا لأن انحراف أعشار قليلة فقط من وحدة الأس الهيدروجيني في الأس الهيدروجيني للدم يمكن إما أن يكون السبب المؤدي إلى مرض خطير أو التأثير الناتج عنه، فيمكن أن تتصوري كيف أن هذه تكون معلومة مفيدة في غرفة العمليات؛ خاصةً أنه يمكن متابعتها في الوقت الحقيقي وعلى نحوٍ غير باضع. في الحقيقة، يمكن أن تكون التغييرات النادرة في ضغط ثاني أكسيد الكربون الجزئي الخارج إشارة تحذير أُولى أن هناك شيئًا خاطئًا في عملية التخدير. كما سنُفصِّل فيما يلي، ثبت أن هذا صحيح في حالتكِ!

عند إجراء التخدير، ليس من المهم متابعة مستوى ثاني أكسيد الكربون فقط، ولكن التخلص منه أيضًا. وذلك لأن الزفير الخارج من المريض، والذي يحتوي عقَّار التخدير

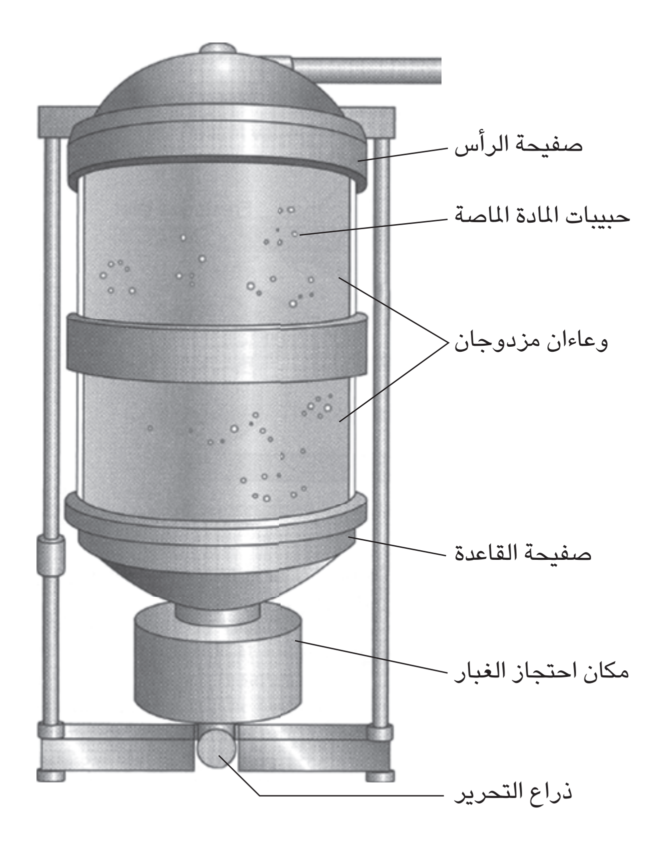
المعطى وثاني أكسيد الكربون وهكذا، يعاد تدويره (مع إضافة أكسجين عند الضرورة) عبر دائرة مغلقة أو شبه مغلقة. يتم ذلك في الغالب لأسباب تتعلق بالتكلفة؛ إذ بينما توجد عقاقير تخدير قليلة مثل أكسيد النيتروز (الذي سنناقشه بعد قليل) رخيصة، فإن معظم عقاقير التخدير الاستنشاقية الفعالة غالية الثمن. وهي أيضًا غازات «دفيئة». وأخيرًا، طاقم العاملين بغرفة العمليات لا يريدون تنفس تركيزات منخفضة من مخلفات عقاقير التخدير أثناء العمل طوال اليوم.

إن النظام المستخدم لإعادة تدوير عقاقير التخدير الاستنشاقية في غرفة العمليات يُسمَّى «النظام الدائري» (انظري شكل ٤-٨). إنه يعيد تدوير الغازات الخارجة ويعيدها ثانية إلى المريض بعد إزالة ثاني أكسيد الكربون وإضافة أكسجين كافٍ لتعويض الكمية المستخدمة للأيض بالجسم. إن وجود صمامَين ذوَي اتجاه واحد يحفظ على التدفق في اتجاه واحد داخل الدائرة.



شكل ٤-٨: تصوير للنظام الدائري المستخدَم في آلات التخدير الحديثة. إن السمة الأساسية له هي أن الغاز الخارج يُعاد إدخاله للمريض بعد أن يضاف الأكسجين ويزال ثاني أكسيد الكربون من خلال جير الصودا أو مادة ماصة مماثلة. (طُبعت هذه الصورة بإذن من مورجان وآخرين (٢٠٠٥).)

إن الجزء المهم في النظام الدائري هو جهاز غسل ثاني أكسيد الكربون (انظري شكل ٤-٩). فبما أن ضغوط ثاني أكسيد الكربون الجزئية العالية تجعل الدم حمضيًّا على نحوٍ



شكل ٤-٩: صورة لجهاز غسل ثاني أكسيد كربون مستخدم في التخدير. (طُبعت هذه الصورة بإذن من مورجان وآخرين (٢٠٠٥).)

خطير، فمن المهم أن نُزيل ثاني أكسيد الكربون من تيار الهواء الدائر. ويُزال ثاني أكسيد الكربون عادةً من الدائرة بتمرير الزفير عبر حاوية تحتوي على قاعدة أرضية قلوية أو قلوية مائية (عادة، هيدروكسيد الصوديوم، أو هيدروكسيد البوتاسيوم، أو هيدروكسيد الكالسيوم، أو هيدروكسيد الباريوم أو مزيج من ذلك)؛ هذا يؤدي لاحتجاز ثاني أكسيد الكربون، أولًا في شكل حمض كربونيك، وبعد ذلك في شكل أنيون كربونات (وهو مركب

بالطبع غير متطاير)، كما هو موضح في معادلتَي 2-4، و3-4 وذلك في حالة استخدام هيدروكسيد الكالسيوم:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3, \qquad (4\text{–}2)$$

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + 2H_2O. \qquad (4\text{–}3)$$

أطباء التخدير يدركون أن التفاعلات الحمضية–القاعدية البسيطة طاردة للحرارة بشدة. ومن ثَمَّ فإن نظام التخدير الذي يعمل على نحوٍ جيد يكون دافئًا عند لمسه.

يُستخدم نظام غسل ثاني أكسيد كربون مماثل في الغواصات لأنها سوف ينفد منها الأكسجين بسرعة إذا كان من الضروري أن نتخلص من الهواء فقط للتخلص من ثاني أكسيد الكربون. علاوة على ذلك، إن إطلاق كميات كبيرة من الغاز باستمرار يمكن أن يكشف عن مكان الغواصة! في الغواصات وأثناء التخدير، من المهم أن نتأكد من عدم تجاوز سعة أجهزة غسل ثاني أكسيد الكربون. وللمساعدة في تجنب هذا الحدث المهدِّد للحياة، يضاف مؤشر حمضي قاعدي إلى القاع يعطي إنذارًا مرئيًّا عندما تكون سعة الأجهزة على وشك التجاوز. (وهذا يُجدي لأن ثاني أكسيد الكربون، كما تلاحظ في المعادلة، هو الشكل اللامائي من حمض الكربونيك؛ وهكذا، عندما يتم تخطي سعة جهاز الغسل، يقل الأس الهيدروجيني.)

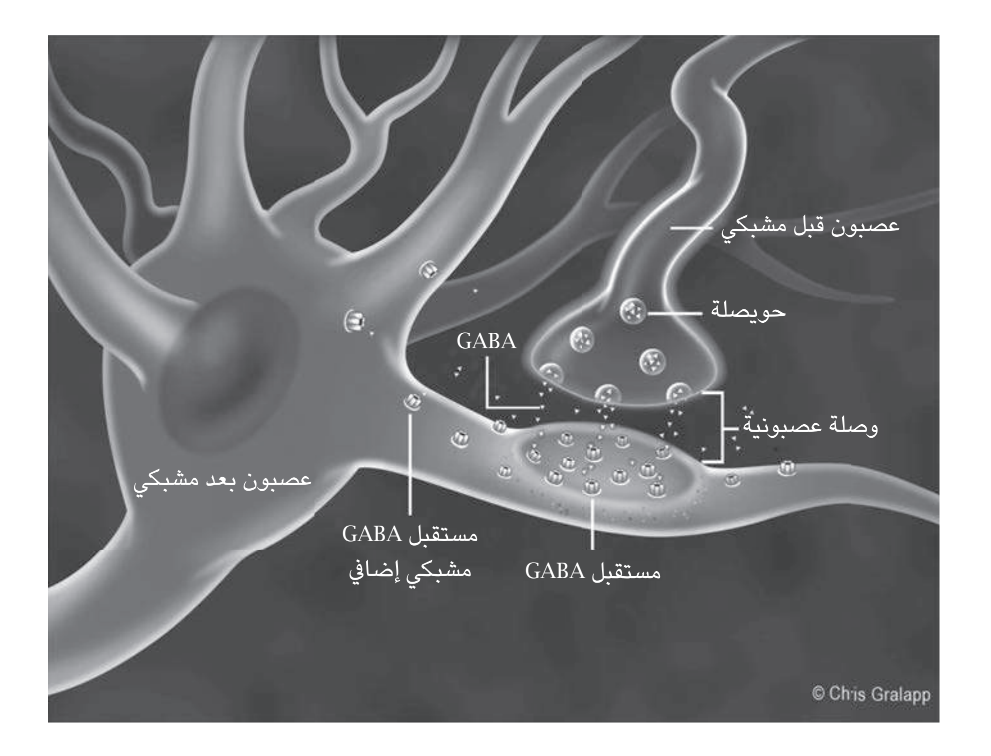
(٣) الغازات

بعد أن خُدِّرت يدكِ، وأُدخلت القسطرة الوريدية، حقن دان أحد عقاقير الباربيتورات، وهو ثيوبنتال الصوديوم (الاسم التجاري هو البنتاثول). إن الثيوبنتال (انظري شكل ٤-١٠ للاطلاع على تركيبه) هو عقَّار سريع التأثير وقصير المفعول يُسبب غيابًا كاملًا للوعي بتقليل النقل العصبي عند التشابكات العصبية في الدماغ. عند التشابكات العصبية، تُفرز مرسلات كيميائية (ناقلات عصبية) من قبل أحد الأعصاب وتحمل إشارة إلى العصب التالي عبر فجوة صغيرة. وتنشط الناقلات العصبية مستقبلات عند العصب المستقبل. إن عملية النقل العصبي أبعد ما تكون عن أن تُفهم فهمًا كاملًا — وهذه منطقة تساهم فيها الكيمياء بقوة في مجهودات البحث الجارية. واعتمادًا على الدراسات الحديثة التي

تشمل عقاقير تخدير وريدية أخرى، يبدو من المحتمل أن الثيوبنتال يعمل بالارتباط مع مستقبل النوع الفرعي إيه لحمض جاما-أمينوبيوتريك. وهذا المستقبل هو قناة أيونية، وعندما يرتبط لجينه، حمض جاما-أمينوبيوتريك، به، تفتح القناة مؤقتًا وتسمح بدخول الأنيونات إلى الخلية العصبية. هذا يخلق جهدًا سالبًا يمنع الخلية من إنتاج نبض كهربي استثاري. تمد عقاقير التخدير الوريدية أمد فتح القناة والذي يمنع العصب من نقل إشارات ضرورية للإبقاء على الوعي. ويعرض شكل ٤-١١ تمثيلًا رسوميًّا لوصلة تشابك عصبي.

شكل ٤-١٠: تركيب ثيوبنتال الصوديوم (يسارًا). هذا المركب أحد مشتقات حمض الباربيتيورك، وقد حُضِّر لأول مرة على يد فون باير كما هو موضح في مخطط ٤-١. وبينما ليس لحمض الباربيتيورك نفسه أي تأثيرات فسيولوجية، فإن مشتقات كثيرة منه مثل الفينوباربيتال الموضح تركيبه (يمينًا)، لها تاريخ مهم كعقاقير، كما هو موضح هنا في الكتاب.

الثيوبنتال هو أحد مشتقات حمض الباربيتيورك، الذي هو عبارة عن فئة كبيرة من المركبات التي تحتوي على لب بيريميدين (كما هو موجود في الأحماض النووية مثل السايتوسين، والثيميدين واليوراسيل). وقد اكتُشف هذا الحمض بواسطة الكيميائي الألماني أدولف فون باير في ٤ ديسمبر من عام ١٨٦٤ — عيد القديسة باربرا ومن هنا، جاء اسم العقَّار — وحُضر باتحاد اليوريا مع حمض المالونيك (انظري المخطط ٤-١). وعلى الرغم من أن حمض الباربيتيورك نفسه ليس نشطًا فسيولوجيًّا، فهذا لا ينطبق على كثير من مشتقاته (التي تحضيرها عامةً سهل). إن الفينوباربيتال، عل سبيل المثال، له خواص مسكنة ومهدئة. ومع ذلك، حل محله على نحوٍ كبير عقاقير أكثر أمانًا من نوع البنزوديازيبين (على سبيل المثال، الفاليوم). وفي الوقت نفسه، يُؤخذ ثيوبنتال الصوديوم،



شكل ٤-١١: رسم توضيحي لوصلة تشابك عصبي. الخلايا العصبية تتواصل بعضها مع بعض بإطلاق حزم صغيرة من المرسلات الكيميائية مثل حمض جاما-أمينوبيتوريك GABA. وتنتشر هذه «الناقلات العصبية» عبر الفجوة الصغيرة وتنشط المستقبلات على العصب المجاور. (رُسم هذا الشكل بواسطة كريس جرالاب وطُبع بإذن منه.)

وهو العقَّار الذي أخذتِه، بجرعات منخفضة كمصلٍ يُعرف باسم مصل الحقيقة. والنظرية تقول إنه في الجرعة الصحيحة، سوف يثبط أجزاء الدماغ التي توفر تحكمًا عالي المستوى مع الاحتفاظ بالوعي والذاكرة. وعلى الرغم من انتشار استخدامه في أفلام التجسس، إلا أنه لا يوجد أي دليل على الإطلاق على أنه يعمل بنحو أفضل من تناول كأسين من مشروب المارتيني!

مخطط ٤-١: تخليق حمض الباربيتيورك كما تم لأول مرة على يد فون باير. اكتُشف بعد ذلك أن الشكل الثنائي الإستر لحمض المالونيك (المركب الموجود على اليسار) ومشتقاته يمكن أيضًا أن يدخل في تفاعل تكاثف مع اليوريا (المركب الأوسط)، مما يؤدي غالبًا إلى نتائج أفضل.

حَقن دان الثيوبنتال مدركًا أنه سوف يُتبع ذلك سريعًا بعقَّار تخدير استنشاقي. وهذا التحول تم لسبب مهم جدًّا وهو أن الثيوبنتال ذو مفعول قصير وسوف تستيقظين في غضون ١٠–١٥ دقيقة (بينما كانت عمليتكِ ما زالت مستمرة) إذا كان هذا هو كل ما أُعطيتِ. بالطبع، كان من الممكن أن تحصلي على ثيوبنتال أكثر، ولكنه عندما يُعطى على نحوٍ متكرر، يتحول من كونه قصير المفعول إلى كونه طويل المفعول بشدة (أي، يستمر مفعوله لأيام). وكما هي الحال مع العقَّار الأفيوني الفينتنيل المذكور عاليه، يحدث التحول من الزمن القصير إلى الطويل لأنه عند تناوله في جرعات صغيرة ينتهي تأثيره بإعادة التوزيع بواسطة النسيج الدهني، بينما تحتاج الجرعات الكبيرة لأن تتأيض، وهي عملية بطيئة. إن التحول إلى عقَّار وريدي آخر كان اختيارًا، ولكن التوجه الأكثر شيوعًا هو أن يستخدم غاز استنشاق للإبقاء على عملية التخدير. إن معظم عقاقير التخدير الاستنشاقية، شاملة الهالوثان الذي استخدمه دان في حالتكِ، هي هيدروكربونات مفلورة أو معالجة بالكلور خاملة (انظري شكل ٤-١٢). مع ذلك، الزينون (وهو «غاز نبيل» لا يؤدي إلى أي تفاعل كيميائي في جسمك) أيضًا عقَّار تخدير جيد جدًّا. وعقاقير التخدير الاستنشاقية تختلف عن عقاقير التخدير الأخرى في أنها لا تتأيض؛ بدلًا من ذلك، هي تدخل وتخرج من الجسم دون أن تتغير من خلال الرئتين.

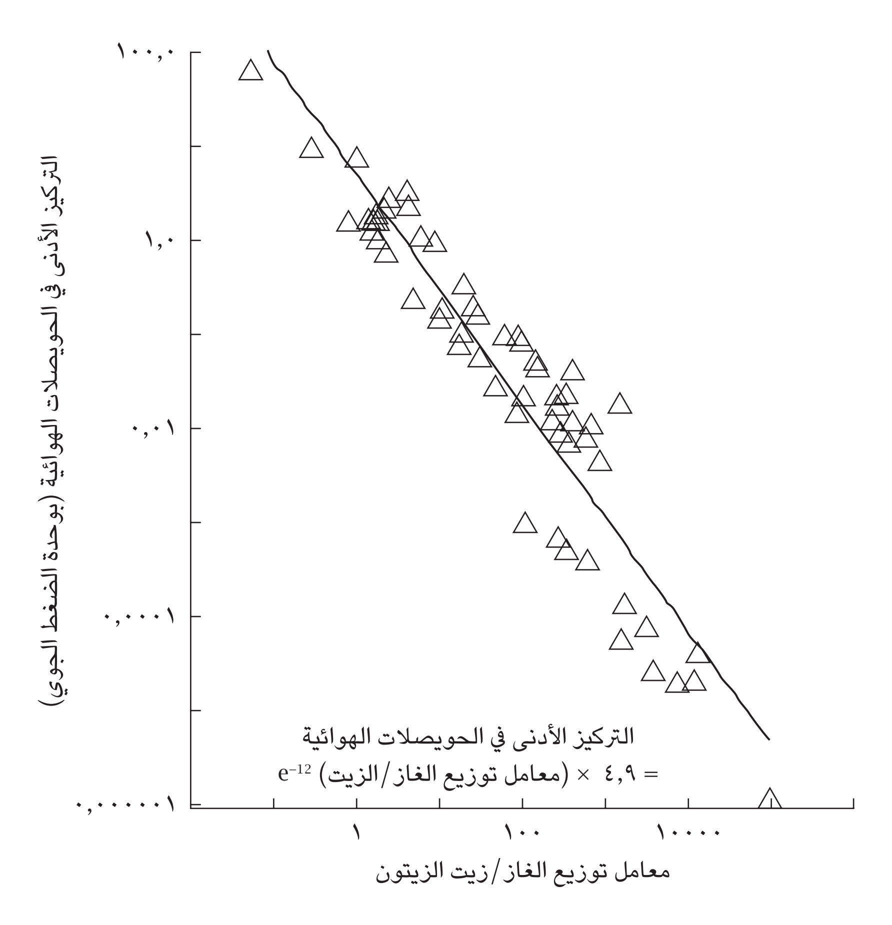
نظرًا لأن الهالوثان كان يجب أن يُعطى لاستمرار تخديركِ، ربما تسألين لماذا لم يبدأ دان به. لماذا أزعج نفسه بوضع قسطرة وريدية وأعطى من خلالها عقَّار الثيوبنتال؟ أولًا: إن معظم عقاقير التخدير الاستنشاقية، شاملة الهالوثان، لها رائحة كريهة. وهي من

ثَمَّ تكون مزعجة للمرضى الذين لم يكونوا قد فقدوا الوعي بحصولهم على عقَّار تخدير وريدي. ثانيًا: إن عقَّار التخدير الاستنشاقي يستغرق ما يصل إلى ١٥ دقيقة لإحداث فقدان عميق بما فيه الكفاية للوعي عند أخذه بمفرده؛ وهذا وقت انتظار طويل جدًّا في غرف العمليات الحديثة، والتي يجري فيها العمل بوتيرة سريعة. التوجه القياسي إذن هو أن نبدأ بحقن عقَّار تخدير وريدي ثم نتحول إلى آخر استنشاقي.

شكل ٤-١٢: تركيب ثلاثة عقاقير تخدير استنشاقية قوية: الهالوثان، والآيزوفلوران والإنفلوران (من اليسار إلى اليمين). مثل معظم الهيدروكربونات المفلورة أو الخاملة المعالجة بالكلور، فإن عقاقير التخدير الاستنشاقية، لا تتأيض؛ بدلًا من ذلك، تدخل وتخرج من الجسم من خلال الرئتين دون أن تتغير.

والآن، ربما تتعجبين كيف أن عقاقير التخدير الاستنشاقية، التي كلها غازات خاملة فسيولوجيًّا، تجعل الناس يغيبون عن الوعي؟ هذا سؤال جيد، والإجابة هي أن لا أحد يعرف السبب! هذا صحيح؛ فبعد اكتشاف التخدير العام بأكثر من ١٥٠ عامًا، تظل طريقة عمل عقاقير التخدير الاستنشاقية غير معروفة. ومع ذلك، هناك علاقة خطية بين فاعلية عقَّار التخدير والقابلية للذوبان في زيت الزيتون، وهي علاقة قائمة حتى ما يقرب من سبع قيم أسية، كما هو مبين في شكل ٤-١٣. وهذا لا يعني أن الجزء النشط من الدماغ مصنوع من زيت الزيتون؛ بدلًا من ذلك، الزيت هو فقط مُحاكٍ مناسبٌ للدهن ثنائي الطبقة الذي يحيط بكل خلية. على الأرجح، تذوب غازات التخدير في الدهن ثنائي الطبقة وتشوه التركيب، ومن ثَمَّ العمل الخاصِّين بالعديد من المستقبِلات الموجودة على أسطح الخلايا. ومن ثَمَّ فإن تأكيد هذا النمط من الفعل، أو اكتشاف بديل، يمثل تحديًا كبيرًا لشخص من جيلكِ.

لا تؤثر القابلية للذوبان في الزيت فقط على الفاعلية؛ فكما هي الحال مع العديد من العقاقير الأخرى، يحدد حب الدهون سرعة تأثير وفترة سريان مفعول عقاقير التخدير



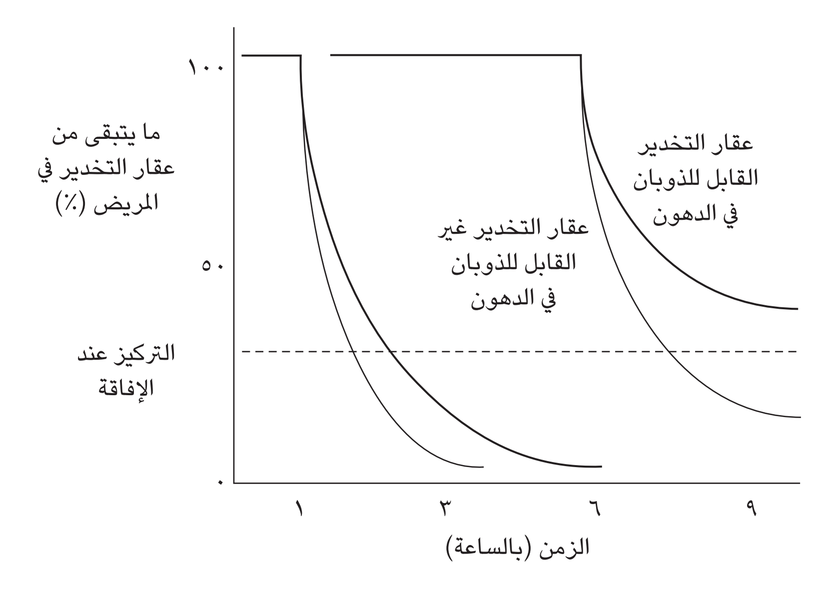
شكل ٤-١٣: هناك علاقة خطِّيَّة بين فاعلية عقَّار التخدير والقابلية للذوبان في زيت الزيتون، وهو ارتباط يظل صحيحًا حتى سبع قيم أسية. إن «التركيز الأدنى في الحويصلات الهوائية» هو الضغط الجزئي للمادة المخدرة المتطايرة الذي يمنع الحركة استجابةً لشق جلدي جراحي في نصف المرضى. إنه مقياس معياري لفاعلية عقَّار التخدير؛ إن قيمة ١ تحدد الكمية المتوسطة المطلوبة لتخدير شخص. إن التوصل إلى أن هناك علاقة خطية بين الفاعلية، دون النظر إلى التركيب، والقابلية للذوبان في الزيت ضمن مثل هذا المدى الواسع من العقاقير، وهي واحدة من أهم النتائج اللافتة للنظر في مجال الطب والعقَّار. لكن هذا لا يعني أن الدماغ مصنوع من زيت الزيتون! (قدَّم هذا الشكل مشكورًا إدموند إجر آي آي وديمتري شنايديرمان وكلاهما أستاذ في جامعة كاليفورنيا، سان فرانسيسكو.)

الاستنشاقية. فكلما زادت قابلية ذوبان الغاز في الزيت، تزداد سرعة التأثير وفترة سريان المفعول. والسبب هو أن عقاقير التخدير القابلة للذوبان في الدهون تُمتَص على نحوٍ أفضل فيها. لا تسبب الغازات أي تأثير فسيولوجي في الدهون ولكن تعمل الدهون كمخزن للعقاقير، التي تتزن بعد ذلك مع بقية الجسم بعد توقف إعطاء عقَّار التخدير، مما يمنع التركيز في الدماغ من النقصان بالسرعة المعتادة. وتكون كمية عقَّار التخدير الباقية في الجسم، على نحوٍ غير مدهش، أكبر مع عقاقير القابلة للذوبان في الدهون؛ إذن تكون فترة سريان مفعولها أطول.

إن بطء التأثير والتأثير الممتد كلاهما عيبان؛ لأن أطباء التخدير يرغبون في أن يكونوا قادرين على معايرة تركيز العقَّار حسب الحاجة خلال الجراحة ويريدون أن يستعيد المرضى وعيهم بسرعة بعد انتهاء الجراحة. وللمفارقة، تكون أزمنة الإفاقة متشابهة مع عقاقير التخدير القابلة وغير القابلة للذوبان في الدهون إذا كانت فترة التخدير قصيرة؛ على العكس، تكون أزمنة الإفاقة بعد الفترات التخديرية الطويلة أقصر بكثير عند استخدام عقاقير تخدير غير قابلة للذوبان نسبيًّا في الدهون. السبب هو أنه لا يوجد وقت كافٍ أثناء العمليات القصيرة ليُمتص عقَّار التخدير، سواء كان يذوب في الدهون، بكمية كبيرة من قبل الدهون أم لا. على العكس، تزداد أهمية مخزن الدهون إكلينيكيًّا بعد ساعات عديدة؛ لذا، من المهم أن نستخدم عقاقير تخدير استنشاقية ذات «تأثير قصير» (أي، أقل قابليةً للذوبان في الدهون) في العمليات «الطويلة»، وذلك كما هو موضح في شكل ٤-١٤.

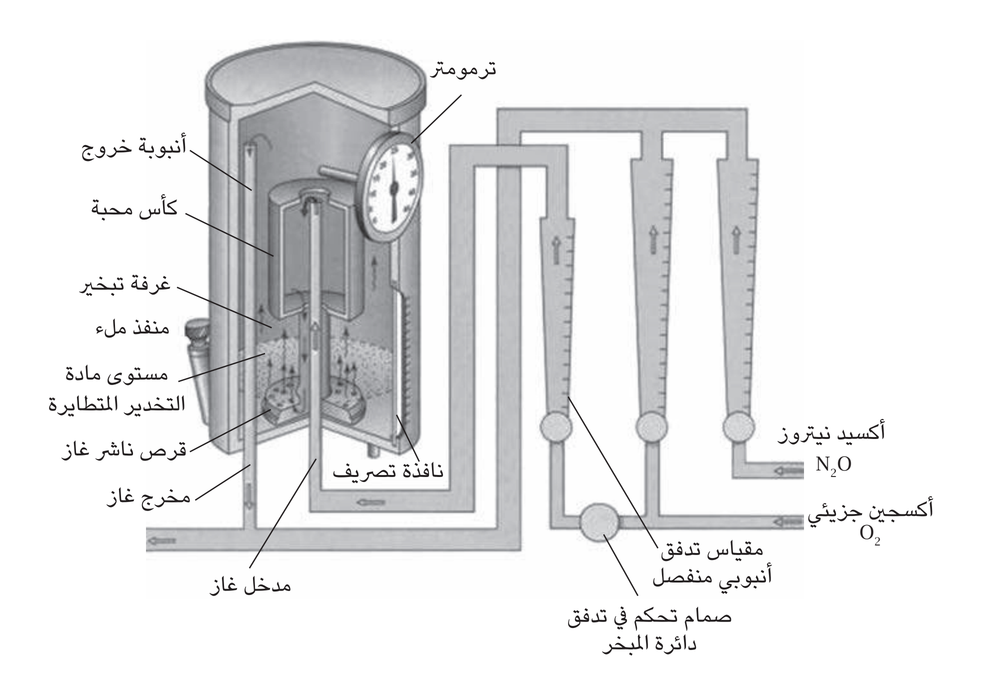
أكسيد النيتروز، N_2O، كان أول عقَّار تخدير استنشاقي يظهر، وهو الأقل قابلية للذوبان في الزيت حتى الآن. (لا يجب الخلط بين N_2O وNO_2، ثاني أكسيد النيتروجين، الذي يُعَد واحدًا من أكثر المكونات سُمِّية في الضباب الدخاني!) لسوء الحظ، أكسيد النيتروز ليس قويًّا بما يكفي ليوفر تخديرًا كاملًا. مع ذلك، يبقى عقَّارًا مساعدًا شائعًا مع عقاقير التخدير الأخرى وقد استُخدم في أكثر من مليار عملية تخدير؛ فهو يُستخدم أيضًا على نحوٍ كبير في مجال طب الأسنان. إن أول عقَّار تخدير فعال كان ثنائي إيثيل الأثير، وسرعان ما تبعه الكلوروفورم أو ثلاثي كلور الميثان، $CHCl_3$. (من المثير للاهتمام أن كثيرين في تلك الأيام كانوا يعتقدون أن الناس الذين يعانون من الألم استحقوا ذلك، وأن علاج ألمهم أمر غير أخلاقي. في هذا الشأن، يقول ويليام أتكينسون، أول رئيس لجمعية طب الأسنان الأمريكية: «أعتقد أن التخدير من الشيطان، وأنا لا أستطيع الاستعانة بأي تأثير شيطاني يحرم الإنسان من القدرة على الخضوع للقانون الإلهي! أتمنى ألا يكون

هناك مثل هذا الشيء الذي يُسمَّى التخدير! وأنا لا أظن أنه يجب منع البشر من المرور بما أراد الرب لهم أن يتحملوه.» وقد أُعطيت الملكة إليزابيث عقَّار الكلوروفورم لتسهيل الولادة، مما ساعد على زيادة شعبية عملية التخدير.) كانا هذان عقَّارَي التخدير العام الكامل المتاحَين فقط لأكثر من ٥٠ عامًا، ولكن كلاهما كان له عيوب.



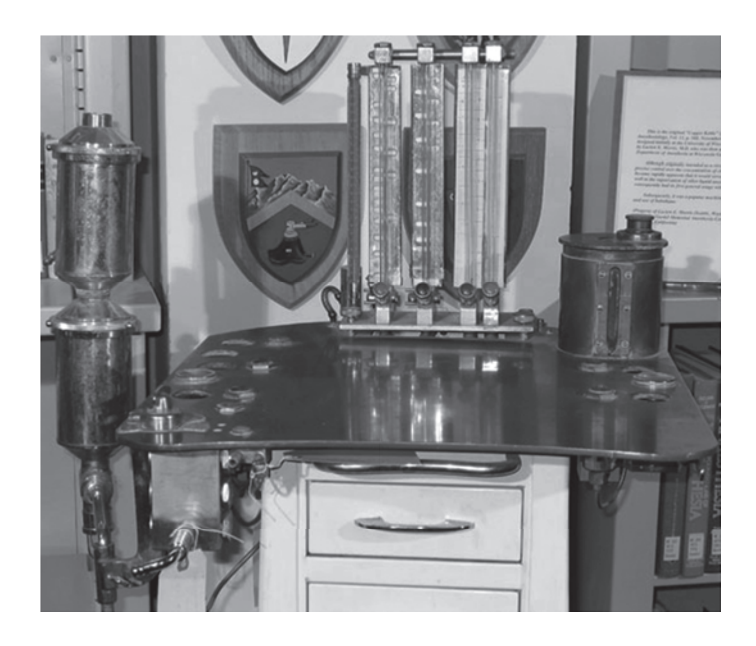
شكل ٤-١٤: تكون أزمنة الإفاقة متشابهة لعقاقير التخدير القابلة وغير القابلة للذوبان في الدهون عندما تكون فترات التخدير قصيرة؛ وعلى العكس، تكون أزمنة الإفاقة بعد فترات التخدير الطويلة أقصر كثيرًا عندما تُستخدم عقاقير تخدير غير قابلة للذوبان نسبيًّا في الدهون. السبب هو أنه أثناء العمليات القصيرة، لا يوجد وقت كافٍ لأن تُمتص كمية كبيرة من عقَّار التخدير، سواء كان قابلًا للذوبان أم لا، بواسطة الدهون. على النقيض من ذلك، يصبح مخزن الدهون مهمًّا إكلينيكيًّا بنحو متزايد بعد عدة ساعات؛ لذا، من المهم أن نستخدم عقاقير تخدير استنشاقية قصيرة التأثير (أي، أقل قابلية للذوبان في الدهون) في العمليات الطويلة.

الأثير، كعقَّار تخدير، كان له عيبان خطيران. العيب الأول هو أنه كان قابلًا للذوبان بشدة في الدهون حتى إن إحداث التخدير الجراحي كان يأخذ نصف ساعة على الأقل،



شكل ٤-١٥: مخطط لحاوية نحاسية، وهي الجهاز المستخدم لمعايرة عقَّار الهالوثان أثناء تخديرِك. (وقد طُبع بإذن من مورجان وآخرين (٢٠٠٥).)

والإفاقة كانت تأخذ ساعات طويلة، اعتمادًا على مدة الجراحة. بالطبع، كان لا يزال الأثير أفضل كثيرًا من البديل المتمثل في عدم وجود أي تخدير على الإطلاق! ولكن كان العيب الأكثر خطورة أنه كان سريع الاشتعال بشدة، وقابليته للاشتعال تتعزز بحقيقة أنه كان يُخلط بالأكسجين لأن المرضى الخاضعين للتخدير يتنفسون بصعوبة. فأصغر شرارة يمكن أن تُشعل الأثير؛ والانفجار الناتج كان مميتًا دائمًا للمريض، وغالبًا للآخرين داخل غرفة العمليات. ومن ثَمَّ توجد لافتات على كل غرف العمليات تقول إن عقاقير التخدير القابلة للاشتعال ممنوعة؛ وبالمثل، لا يزال الغطاء الرأسي الذي يفصل بين الجانب الخاضع للجراحة للمريض والجانب المخدر منه يُسمَّى «حاجز الأثير» حتى اليوم، على الرغم من عدم استخدام أيٍّ منها على مدى العقود الستة الأخيرة على الأقل! لأنه جرى تصميمه في الأصل للحفاظ على خليط الأثير والأكسجين بعيدًا عن الجراحين الذين يمكن



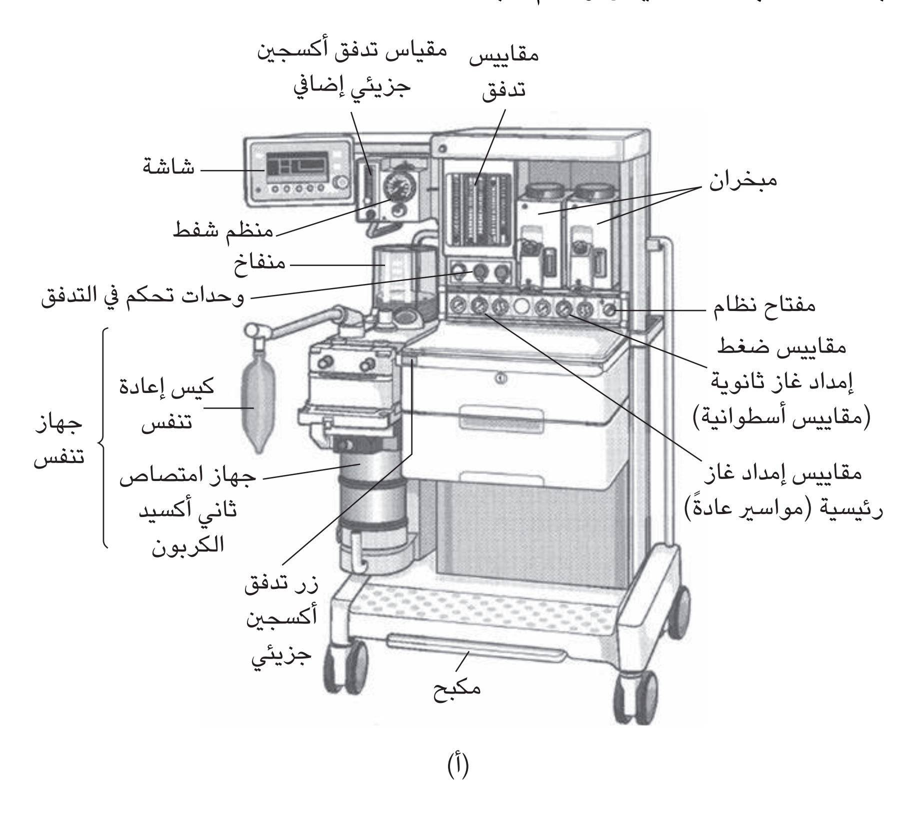
شكل ٤-١٦: صورة أول حاوية نحاسية وهي ملحقة بآلة تخدير بدائية.

أن يتسببوا في حدوث شرارة بأدواتهم. (أطباء التخدير، خاصةً عندما يحاولون إغاظة الجراحين، يشيرون إلى حاجز الأثير باسم «الحاجز الدموي الدماغي»!)

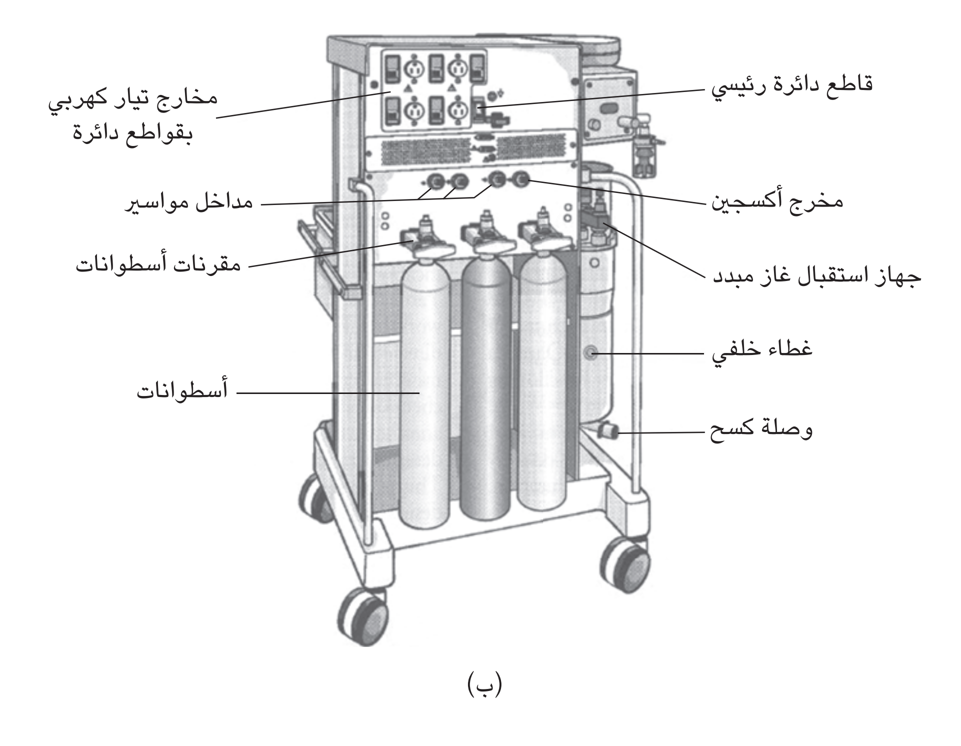
الكلوروفورم كان سريع التأثير وغير قابل للاشتعال، ولكن كان له أيضًا عيبان خطيران. الأول كان أنه كان يُسبِّب تلفًا بالكبد للعديد من المرضى. والثاني هو أنه أدى لاضطرابات قاتلة في نظام التوصيل الكهربي في القلب، مؤديًا إلى الموت المفاجئ لعدد ضئيل من المرضى. لحسن الحظ، استُبدل بالأثير والكلوروفورم عقاقير تخدير آمنة منذ مدة طويلة. وأشهر ثلاثة عقاقير تخدير كانت موجودة في زمن جراحتك هي الهالوثان (الذي أخذتِه)، والآيزوفلوران والإنفلوران (انظري شكل ٤-١٢ للاطلاع على تركيب كل منها). ليس منها من هو قابل للذوبان في الدهون مثل الأثير، لكن مع ذلك للهالوثان قابلية للذوبان أكبر بمقدار الضعف من الآيزوفلوران؛ والإنفلوران له قابلية ذوبان متوسطة.

يُحدد أمان العقَّار بـ «المؤشر العلاجي» خاصته، والذي هو النسبة بين الجرعة السامة والجرعة التي تسبب التأثير العلاجي. بالنسبة إلى عقاقير مثل المضادات الحيوية، تكون النسبة بالآلاف، مما يعني أنها آمنة للغاية. وهذا يعني أنك يمكنك أخذ أكثر من ١٠٠ مرة

من الجرعة الموصى بها لمعظم المضادات الحيوية دون أن تتعرض لأي تأثير ضار. وعقاقير السرطان، على الجانب الآخر، لها عامةً مؤشر علاجي يبلغ نحو ٣. وهذه العقاقير معروف عنها آثارها الجانبية التي تهدد الحياة وتجعل المرضى يشعرون بالمرض الشديد. وفي هذا السياق، تجدر الإشارة إلى أن المؤشر العلاجي لعقاقير التخدير الاستنشاقية الفعالة يكون حتى أقل من ذلك الخاص بعقاقير السرطان: فقط حوالي ١,٥! بالإضافة إلى ذلك، تختلف الجرعة العلاجية بدرجة ملحوظة بين الأفراد وتتغير حتى لمريض ما مع الوقت. وهذا يجعل عقاقير التخدير الاستنشاقية العقاقير الأكثر خطورة في الممارسة الإكلينيكية الحالية؛ ومن ثَمَّ فإن استخدامها مقصور على أطباء التخدير ذوي التدريب العالي الذين يمكثون مع المرضى خلال كل دقيقة من عملية التخدير حتى يستطيعوا بانتظام ضبط الجرعة لتتناسب حالة المريض وتقدم الجراحة.



(أ)



(ب)

شكل ٤-١٧: آلة تخدير حديثة من أوميدا (جنرال إلكتريك).

إن عملية استئصال الزائدة الدودية نادرًا ما تأخذ أكثر من ساعة. وبمعرفة ذلك، اختار دان الإبقاء على تخديركِ بواسطة عقَّار الهالوثان كما أشرنا عاليه. (إن الهالوثان معروف أنه يسبب تلفًا كبديًّا مميتًا في البالغين، رغم أن هذا نادر جدًّا. ولا يفعل هذا أبدًا في الأطفال لحسن الحظ، ولأسباب غير معروفة.) لقد أُعطيتِ الهالوثان، الذي يأتي كسائل مثل كل عقاقير التخدير الفعالة، من خلال «حاوية نحاسية»، وهي نظام يتحكم في التبخير حتى يمكن ضبط الجرعة المعطاة بدقة. يُظهر شكل ٤-١٥ مخططًا للحاوية النحاسية؛ تَظهر الحاوية النحاسية الأصلية وهي ملحقة بآلة تخدير قديمة في شكل ٤-١٦. إن آلات التخدير الحديثة، مثل تلك الموضحة في شكل ٤-١٧، هي أكثر تطورًا بكثير.

إن هذه المبخرات ليست مصنوعة من النحاس كنوع من الزينة: التبخير عملية ماصة للحرارة، تسبب تبريد السائل؛ ومن ثَمَّ تقلل التبخير الإضافي. والنحاس موصل جيد جدًّا للحرارة؛ ومن ثَمَّ فهو قادر على عمل توازن بين حرارته والبيئة المحيطة؛ هذا يكون هامًّا للإبقاء على عملية التبخير عند المستوى المتوقع. ويعمل النظام بتمرير كمية صغيرة من الغاز الحامل، مثل الأكسجين، خلال الحاوية؛ حيث يمر فوق عقَّار تخدير سائل ويصبح مشبعًا بالكامل ببخار التخدير؛ وهذه الكمية الصغيرة من عقَّار التخدير المشبع (التي تكون بتركيز يكون مميتًا لحظيًّا) تُخفف بعد ذلك بكمية أكبر من الغاز ليعطي الخليط النهائي عند التركيز المرغوب. وكما قد تتصورين، احتاج دان لمعرفة قوانين الغازات المثالية خاصته!

دعينا ننظر إلى الحسابات التي قام بها دان. معظم المرضى يحتاجون إلى ضغط جزئي من الهالوثان يقترب من ١٪. إن الضغط البخاري للهالوثان عند درجة حرارة غرفة العمليات العادية البالغة ٢٠ درجة مئوية هو ٢٤٣ ملِّيمترًا زئبقيًّا. أيضًا، دعينا نفترض أنه وضع ١٠٠ ملِّيلتر/دقيقة من الغاز الحامل عبر الحاوية النحاسية. سيكون هذا الغاز مشبعًا ولهذا يكون له ضغط جزئي ٢٤٣ ملِّيمترًا زئبقيًّا. إن جامعة كاليفورنيا بلوس أنجلوس قريبة من مستوى سطح البحر حيث الضغط الجوي يكون عامةً ٧٦٠ ملِّيمترًا زئبقيًّا. هذا يعني، في حالتكِ، أن تركيز الهالوثان الخارج من الحاوية النحاسية كان يبلغ تقريبًا ٣٢٪ (أي، ٢٤٣ / ٧٦٠)؛ لذا، ليحصل دان على تركيز ١٪ المطلوب، مزج الغاز الخارج من الحاوية بنحو ٤٫٥٥ لتر/دقيقة من غاز حامل خالٍ من عقَّار التخدير. وحسب دان معامل التخفيف هذا، بملاحظة أن معدل تدفق الغاز المشبع الخارج من الحاوية النحاسية كان تقريبًا ١٤٧ ملِّيلترًا/دقيقة. وجد دان، كما يمكن أن تلاحظي بسهولة، أن معدل التدفق لا يمكن أن يكون هو المعدل الأصلي البالغ ١٠٠ ملِّيلتر/دقيقة لأن جزيئات غاز «زائدة» جرى «التقاطها» نتيجة عملية التشبع. ثم قليل من العمليات الجبرية البسيطة أوضحت أن هذه الزيادة في الحجم (لكل وحدة زمنية) هي ٤٧ ملِّيلترًا/دقيقة لأن ٤٧ / ١٤٧ × ١٠٠ = ٣٢٪. وليحصل على تدفق كلي ١٪، يجب تخفيف هذه الـ ١٤٧ ملِّيلترًا/دقيقة بـ ٤٫٥٥ لترات/دقيقة بحيث إن ٤٧ ملِّيلترًا/دقيقة الخارجة من الحاوية من الهالوثان تكون محتواة في تدفق كلي ٤٫٧ لترات/دقيقة (أي، ٤٧ / ٤٧٠٠ × ١٠٠ = ١٪).

إن الضغط البخاري للآيزوفلوران هو أساسًا مساوٍ لذلك الخاص بالهالوثان. لكن الإنفلوران له ضغط بخاري يبلغ ١٧٢ ملِّيمترًا زئبقيًّا في درجة حرارة الغرفة. وفي هذه

الحالة، إن تدفقًا غازيًّا قدره ١٠٠ ملِّيمتر/دقيقة خلال حاوية نحاسية محتوية على إنفلوران سائل كان يجب أن يُخفف بـ ٣ لترات/دقيقة من الغاز الحامل لنحصل على التركيز المقدر للمريض البالغ ١٪، كما قد تفعلين بنفسك إن أردتِ حساب ذلك الأمر.

(٤) التعقيدات

لاحظ دان بعد ٢٠ دقيقة أن تركيز ثاني أكسيد الكربون في زفيرك قد زاد قليلًا عن القيمة الأساسية الطبيعية خاصته التي تقرب من ٤٠ ملِّيمترًا زئبقيًّا؛ فخلال حوالي ٥ دقائق، زاد إلى ٤٥ ملِّيمترًا زئبقيًّا، لكنه زاد بعد ذلك إلى ٥٥ ملِّيمترًا زئبقيًّا في غضون بضع دقائق أخرى فقط ... وكان مستمرًّا في الصعود. وبما أن الجسم يتحكم بشدة عادةً في الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون بالدم، فإن هذه الزيادة كانت شيئًا مقلقًا. وكان على دان أن يعرف ما المشكلة وكان يجب أن يفعل هذا بسرعة شديدة. ليس من فراغ أن يصف أطباء التخدير عملهم، كما يفعل أيضًا الطيارون، بأنه عبارة عن ساعات من الملل تتخللها لحظات من الذعر!

العملية التي بواسطتها يحدد الأطباء السبب الأكثر احتمالًا لأي علامة مرضية أو عرَض مرضي ما تُسمى «التشخيص التفريقي» وهو المقابل الطبي لقانون ساتون. (ويلي ساتون كان سارق بنوك معروفًا فشلت محاولات القبض عليه لعدة عقود. وعندما قُبِض عليه أخيرًا، سئل عن سبب سرقته للبنوك. أصبح جوابه الشهير: «هذا هو المكان الذي يوجد فيه المال» يُعرف باسم قانون ساتون. في السياق الطبي، هذا يعني أن الأشياء الشائعة شائعة وأن تشخيص المرض الغريب يتطلب قدرًا كبيرًا من الأدلة. في هذا الإطار، يُقال للمتدربين من الأطباء: «عندما تسمع صوت حوافر، لا تفكر في الحُمر الوحشية.» بمعنًى آخر، فكِّر في الأسباب الشائعة للمرض، وليس في النادر منها.) توجد أسباب عديدة لزيادة تركيز ثاني أكسيد الكربون الخارج، وفكر دان في كل واحد منها بالترتيب، بادئًا بالأكثر احتمالًا. في أغلب الأحيان، يتعطل أحد الصمامَين الدقيقَين اللذين ينقلان غازات الزفير إلى جهاز امتصاص ثاني أكسيد الكربون. هذا يمكن أن يحدث عندما تجعل الرطوبة الحاجز يعلق في الوضع المفتوح. مع ذلك أشار فحص الصمامين (اللذين كان لكلٍّ منهما غطاء شفاف مخصص لهذا الغرض) إلى أن كليهما كان يعمل بصورة طبيعية.

السبب التالي الأكثر احتمالًا للزيادة في الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون الخارج هو تلف جهاز امتصاص ثاني أكسيد الكربون. يتضح هذا من خلال تغيُّرٍ لوني، كما

أشرنا عاليه. التلف يسبب أيضًا انخفاض درجة حرارة جهاز الامتصاص إلى درجة الحرارة المحيطة؛ إذ لا تحدث تفاعلات كيميائية (طاردة للحرارة) أخرى. لكن ظل لون جهاز الامتصاص طبيعيًّا إلى حد كبير في حالتكِ. لكن جهاز الامتصاص كان ساخنًا جدًّا عند لمسه!

إن كون جهاز الامتصاص ساخنًا جدًّا هكذا أمر غير عادي، ومقلق؛ لأنه دل على أن جسمكِ كان يُنتج كميات ضخمة من ثاني أكسيد الكربون، وهذا يعني أنكِ كنتِ في حالة فرط أيض شديد. نظر دان بعد ذلك بسرعة في العلامات الأخرى لفرط الأيض، ولاحظ أن معدل ضربات قلبكِ ومعدل تنفسكِ كانا سريعين بطريقة غير طبيعية، وأن درجة حرارة جسمكِ كانت تزداد بسرعة. وفي النهاية، حصل على عينة من دمكِ الوريدي، التي أكدت التركيبة الكلاسيكية للضغط الجزئي العالي لثاني أكسيد الكربون والأس الهيدروجيني المنخفض على نحوٍ غير متوقع. (ولأن «غاز الدم» هذا هو اختبار تشخيصي هام، فإن غرف الجراحة بها آلات تستطيع قياس الأس الهيدروجيني للدم، وثاني أكسيد الكربون وتركيزات الأكسجين في دقيقة فقط أو دقيقتين بعد انتهاء سحب عينة الدم.) إن الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون لدمكِ الوريدي كان ٩١ ملِّيمترًا زئبقيًّا، والذي هو أكثر مرتين عن المعدل الطبيعي، وكان الأس الهيدروجيني للدم ٦٫٩ — وهي قيمة تكون عادةً مميتة — بغض النظر عن السبب. وهكذا، أصبح التشخيص واضحًا: «فرط الحرارة الخبيث».

فرط الحرارة الخبيث مرض نادر؛ إنه نادر جدًّا، في الحقيقة، لدرجة أن معظم أطباء التخدير يرون حالة واحدة منه فقط في فترة ممارستهم المهنية. إنه مرض وراثي، تتسبب فيه عقاقير التخدير الاستنشاقية ويسبب فرط أيض في العضلات الهيكلية. عندما تُكتشف بسرعة أزمات فرط الحرارة الخبيث وتُعالج بطريقة مناسبة، يكون احتمال الوفاة أقل من ٥٪، وعندما يتأخر التشخيص أو يكون العلاج غير مناسب، يصل احتمال الوفاة إلى ١٠٠٪. أنتِ على قيد الحياة الآن لأن دان اكتشف هذا المرض النادر وقدَّم العلاج المناسب في الحال.

توجد ثلاثة علاجات أساسية لمرض فرط الحرارة الخبيث؛ أولًا: وقف العقَّار المسبب له (الهالوثان، في حالتكِ)، وثانيًا: زيادة التهوية لسحب ثاني أكسيد الكربون الزائد من الرئتين إلى جهاز امتصاص ثاني أكسيد الكربون، وثالثًا، إعطاء عقَّار الدانترولين الذي يعالج فرط الأيض للعضلات الهيكلية. قدَّم لكِ دان العلاجات الثلاثة. وقد كنتِ مريضة

بدرجة حرجة وتحتاجين عناية فائقة لحوالي ١٢ ساعة، لكنكِ شُفيتِ بعد ذلك. لحسن الحظ، فرط الحرارة الخبيث يتسبب فيه فقط عقاقير التخدير الاستنشاقية؛ ولذلك، ما دمت لا تتعرضين لهذه الغازات، فإن المرض لن يكون له أي تأثير على حياتكِ. وبما أنه توجد أنواع أخرى من عقاقير التخدير، فيمكن أن تخضعي لجراحة آمنة تمامًا عند الحاجة. ولكن إذا احتجتِ لجراحة، فلا تنسَي أن تخبري طبيب تخديركِ أنكِ معرَّضة للإصابة بفرط الحرارة الخبيث. ودعينا نأمل أنه لم ينسَ الكيمياء التي درستها وتداخلها مع الطب!

مع خالص تحياتي
جون ودان

شكر وتقدير

هذا الفصل مُهدًى إلى والدنا، د. أندرو إم سسلر، بمناسبة عيد ميلاده الثمانين. إن تفانيه في حياته العلمية معروف ويُنظر إليه بإعجاب شديد وامتنان كبير.

جرى تمويل أنشطة التوعية في أوستن التي أدت لظهور هذا الفصل للنور من قِبل مؤسسة العلوم الوطنية (منحة الكيمياء ٠٧٤٩٥٧١).

قراءات إضافية

Morgan, G. E.; Mikhail, M. S.; Murray, M. J.; Larson, C. P. *Clinical Anesthesiology*, 4th Edition, McGraw-Hill Medical, Philadelphia, PA, 2005.

Orser, B. A. Lifting the fog around anesthesia. *Scientific American* 2007, 54–61.

الفصل الخامس

التطور الأخضر

تيرنس جيه كولينز
جامعة كارنيجي ميلون

تيرنس جيه كولينز (تيري) الحاصل على درجة الدكتوراه مع مرتبة الشرف، وزميل الجمعية الملكية في نيوزيلندا، يشغل كرسي البروفسير تيريزا هاينز للكيمياء الخضراء في جامعة كارنيجي ميلون حيث اشتغل بالتدريس منذ عام ١٩٨٧. البروفسير كولينز هو أحد مؤسسي مجال الكيمياء الخضراء، وهو يدير معهد العلوم الخضراء في جامعة كارنيجي ميلون، كما أنه أستاذ فخري وخريج مميز في جامعة أوكلاند في نيوزيلندا. حصل كولينز على ٢٠ جائزة مهنية في مجال الأبحاث والقيادة التربوية، واخترع مقلدات إنزيم البروكسيديز ذات وزن جزيئي منخفض، يُطلق عليها منشطات اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو ®(TAML) وهي تحفز تفاعلات المؤكسدات الطبيعية مثل بيروكسيد الهيدروجين لتطهير الماء من العديد من الملوثات المستعصية ومسببات الأمراض القوية. وضع كولينز أول مقرر جامعي في الكيمياء الخضراء بدأ تدريسه منذ عام ١٩٩٢، وهذا المقرر قيد التطوير كي يصبح مجانيًّا ومتاحًا عبر شبكة الإنترنت، ويهدف إلى الإسهام في إعادة توجيه التقنية نحو الاستدامة. يكتب كولينز ويحاضر على نطاق واسع حول أهمية الدور الذي يلعبه الكيميائيون والأمل المنعقد عليهم في تسخير قدراتهم الابتكارية المذهلة للقضاء على الأخطار التي تسببها الكيماويات والعمليات الكيميائية. وهو أحد مؤسسي «جرين أوكس كاتاليستس إنك»؛ وهي شركة تابعة لجامعة كارنيجي ميلون.

عزيزتي أنجيلا

شكرًا لك على بريدك الإلكتروني. أشعر بالسعادة لاهتمامك الشديد بالكيمياء الخضراء. يحتاج العالم حقًّا إلى كيميائيين من الشباب الأذكياء أمثالك، على الأخص من أجل التركيز على تطوير المنتجات والعمليات المستدامة. في الحقيقة، في كل مرة يقرر كيميائي شاب أن يركز في مسيرته المهنية على التعامل مع التحديات العلمية للاستدامة، أعتقد أننا نتخذ خطوة مهمة نحو بناء البُعد التقني للحضارة المستدامة. ربما ستسلكين مثل هذا الطريق وتتخصصين في مجال الكيمياء الخضراء. إذا كان الأمر كذلك، آمل أن ألتقي بك يومًا وأرحب بك شخصيًّا كمساهمة في المهمة الحيوية للكيمياء الخضراء. إن الجانب الأكثر تشجيعًا في مسيرتي المهنية هو أن الكيمياء أعطتني ميزة لا تضاهى في العمل مع أناس متألقين ورائعين بحقٍّ؛ هم طلاب وأساتذة وكيميائيون بحثيون وعلماء في مجال الصحة البيئية وأنصار للصحة البيئية وموظفون حكوميون. أتمنى لك حظًّا وافرًا مثلي.

(١) الكيمياء والاستدامة والرضا

كنتِ قد طرحتِ عليَّ سؤالًا حول كون الكيمياء تعطي معنًى لحياتي. وإجابتي: نعم بكل تأكيد! لقد منحتني الكيمياء عقودًا من الرضا والإشباع، وأشعر أنني محظوظ للغاية لأن مسيرتي المهنية قد تبلورت على هذا النحو. لقد وفَّرت لي ملعبًا رائعًا للتفاعل بين الخيال والتفكير التحليلي. إنها تمكِّنني من الاحتفاظ الدائم بتركيزي من خلال وضعي في حالة من التحدي المستمر مع معارف جديدة مذهلة. فيما وراء المحتوى التقني، تُعَد الكيمياء جزءًا لا يتجزأ من كل شيء تقريبًا يُهم الوجود البشري، وهذا وضَعَ أمامي تحديًا مستمرًّا يتطلب مني أن أطوِّر من تفكيري على نحوٍ دائم، ليس فقط في مجال العلوم ولكن في الحياة عمومًا. الأهم من ذلك أن مسيرتي في مجال الكيمياء جلبت لي اتصالًا فكريًّا حميمًا مع أهم التحديات التقنية المنطقية التي تواجه البشرية ونحن نعمل جاهدين من أجل بناء حضارة مستدامة.

إن العمل على مشاركة الكيميائيين في الاستدامة وفي التقنية وفي جوانب أخرى؛ أمرٌ حيوي لضمان مستقبل مشرق لأحفادنا، ولقد أدركت في السنوات الأخيرة كم هي بغيضة بعض مفاجآت السُّمية المصاحِبة للكيماويات التجارية، وكذلك المشكلات الثقافية المتعلقة بكيفية تعاملنا معها. هكذا، بالقرب من نهاية الرسالة، سوف أكتب عن التحول الذي

يحدث في فهمنا للمواد الخطرة. الموادُّ الكيميائية اليومية التي كانت تبدو حميدةً في وقتٍ من الأوقات، ليست كذلك في حقيقة الأمر. في بعض الأحيان، تهدِّد السُّميات الجديدة — لا سيما اختلال الغدد الصماء — الصحةَ والبيئة (وكذلك استدامة المشروع الكيميائي) بطرق مروعة بدأنا للتو نأخذها في الاعتبار. يمكن لمركبات اضطراب الغدد الصماء أن تُغير التطور الخلوي عند تركيزات مناسبة بيئيًّا؛ مما يُلحق الضرر بالكائنات الحية، ومنها البشر. بما أنني لا أستطيع أن أتصور أنه يمكن أن يكون لحضارتنا العالية التقنية مستقبلٌ جيد دون مشروع كيميائي قوي، فقد ضممتُ صوتي إلى أصواتِ مَن يعتقدون أن الوقت قد حانَ لنصبح منهجيِّين ويَقِظين بشأن تخفيض المواد الكيميائية الخطرة، لا سيما مركبات اضطراب الغدد الصماء، والتخلص منها. الكيماويات الخَطِرة تقوِّض جميع الأشياء الجيدة بحقٍّ التي أسهم بها الكيميائيون في المجتمع.

وهناك بُعْدٌ آخَر يتعين علينا مواجهته إذا كنا نرغب في إحرازِ تقدُّمٍ سريع في خفض المواد الخَطِرة والتخلص منها. منذ بضع سنوات، وجدتُ نفسي أتساءل عن السبب في أن المؤسسة الكيميائية — لا سيما وهي مُمثَّلة في نقاباتها — تُهمِل، بل تُنكِر أيضًا، أهمية التحذيرات الكثيرة جدًّا المتعلقة بمركبات اضطراب الغدد الصماء. ولأنني تعلمت الكثير عن هذه القضايا، توصَّلتُ إلى استنتاجٍ مُفادُه أن المال حقَّق انتصارًا على الصحة والبيئة بطرق غير مقبولة تمامًا؛ ومن ثَمَّ تعيَّنَ عليَّ محاولةُ فهمِ كيفيةِ حدوث كل هذا، وأن أسأل عن الجوانب الإيجابية والسلبية المتعلقة بأسلوب عمل المؤسسة الكيميائية فيما يتعلق بالنهوض بالاستدامة. لقد حاولتُ أن أشرح للآخرين ما تعلمته، من خلال التدريس والكتابة والخطابة وغيرها من الوسائل، ومنها موقع إلكتروني تعليمي نعكف على تطويره من أجل الربط بين الكيمياء الخضراء والساحة الفكرية الأوسع نطاقًا للاستدامة.

توصَّلتُ قبل بضع سنوات إلى نتيجةٍ مُفادُها أن أهم إرث شخصي لي هو أن أساهم في تطوير مسار التقنية الصحية التي تهدف إلى تحقيق الاستدامة في المستقبل، وقد أصبح هذا هو السياق الأوسع الذي ينسجم معه برنامج أبحاثي اليومي. بالنسبة إليَّ، هو يجلب الكمال الفكري مع العمق التقني. حققت قدرًا كبيرًا من الرضا الشخصي في أبحاثي المتعلقة بتخليق منشطات اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو، وهي محفزات أكسدة متجانسة خضراء فعالة تحاكي إنزيمات البروكسيديز بفعالية. ولكن فيما وراء تخطيط وتنفيذ الأبحاث، أرى أن أعضاء هيئة التدريس الدائمين موجودون في موضع فريد يتيح لهم الحديث بصراحة عن فهمهم لمسائل الاستدامة. في الواقع، سُنَّ التثبيت الوظيفي

لحماية حرية الكلمة؛ حيث يستطيعون التعليق على مسائل مهمة وعاجلة دون أن يفقدوا عملهم (مصطلح التثبيت الوظيفي اشتُقَّ من مصطلح ألماني معناه «حرية التدريس»). عبَّرتُ عن وجهة نظري حول هذا الأمر في مجلة «إنفيرونمنتال ساينس آند تكنولوجي»؛ حيث عارضتُ الفكرة القائلة بأنه ينبغي على العلماء أن يستمسكوا فحسب بالعلم، وأن يتركوا الآخرين يقرِّرون ما يفعلون به. البُعد التقني لحضارتنا يُؤسِّس خطأً بطرقٍ لا حصرَ لها؛ مما يخلع صفة عدم الاستدامة على كل شيء آخر. من المهم أن العلماء، وخاصة الكيميائيين منهم، يدرسون ويعلقون على مساراتنا التقنية غير المستدامة. كلما كنا أكثر انفتاحًا على هذه التحديات، زادت احتمالات أن نطوِّر بدائل مستدامة. الجوانب المنطوية على مشكلات معقدة تشمل الطاقة ومواد التغذية والكيمياويات السامة. الكيمياء الخضراء هي فرع من فروع الكيمياء يتعين علينا أن ننظر فيه بصدق إلى مشكلاتنا إذا كنا سنبدأ في امتلاك القدرة على مواجهتها بطريقة منهجية، بما يشمل على وجه الخصوص مشكلات مثل اختلال الغدد الصماء التي تُعَد الأهم. في الكيمياء الخضراء بمعناها الحقيقي، سينعم الباحثون بالرضا اليومي بفضل إيمانهم بأن ما يفعلونه مهم بحقٍّ لرفاهية البشر، بل لرفاهية كل شيء حي في واقع الأمر.

وصلت إلى حيث أنا بطريقة غريبة وخاصة. سأشرح أجزاء من الرحلة في الأجزاء التالية. بما أنك تبدئين رحلتك الكيميائية، سأركِّز على أول تطوُّر حدث لي، وأبدأ ببعض الذكريات البعيدة حول أحوالي حين كنت طالبًا في السنة الثانية في تخصُّص الكيمياء في بداية فترة السبعينيات من القرن العشرين في جامعة أوكلاند في نيوزيلندا. على مر السنوات التي تفصلني عن ذلك الوقت، أعتقد أن بعض الأمور المهمة للطلاب الجامعيين تغيَّرت كثيرًا، بينما ظلت أمور أخرى على حالها تقريبًا، وسوف أتناول تلك الأخيرة بشيء من التأمل. سوف أناقش باختصارٍ الناسَ والأفكار والتجارب التي جذبتني للكيمياء، كما سأسلِّط الضوء على خبرات الدكتوراه وما بعدها؛ تلك الخبرات التي تضم أهمَّ أسس حياتي المهنية المستقلة.

ما جذبني إلى الكيمياء كان حالةَ الرضا المستمَدة من الدراسات المختبرية. و«الرضا» كلمة في محلها تمامًا؛ إذ حقَّق لي العمل في المختبرات الجامعية ارتياحًا عميقًا، وعلمت أنه بإمكاني أن أصبح مشاركًا بسعادة في عالم الكيمياء بقية حياتي. وكما ستجدين اليومَ في كثير من الجامعات، فإنه في بداية فترة السبعينيات في أوكلاند، كان لدينا مختبر تمهيدي لطلاب السنة الأولى، واستُتبع هذا في السنتين الثانية والثالثة من الدرجة العلمية التي

مدتها ثلاث سنوات بمقررات متخصصة في الكيمياء العضوية، والكيمياء غير العضوية، والكيمياء التحليلية، والكيمياء الإشعاعية، والكيمياء الفيزيائية. وقد استمتعت بجميع المختبرات التدريسية، لا سيما مختبر الكيمياء غير العضوية الذي بدأته في سنتي الثانية وتابعته وصولًا إلى سنتي الثالثة وخلالها. كانت المختبرات المتخصصة تُفتح لنا كثيرًا طوال الأسبوع لمدة ست ساعات على الأقل إن لم تخُنِّي الذاكرة. كان بمقدور الطلاب قضاء أي وقت يشاءون بعد ذلك، وكنت أمكث فيه أطول وقت ممكن متى تيسَّر ذلك. تحدثت مع عدد من الأساتذة كي يسمحوا لي بتنفيذ مشروع صيفي مستقل من تصميمي في مختبرات الكيمياء الإشعاعية والعضوية. هذه المختبرات التدريسية كانت المكان الذي بدأنا فيه إجراء تجارب باستخدام مواد كيميائية حقيقية.

واليوم، نادرًا ما تجد إمكانيةً مثل هذه للوصول المفتوح إلى مختبرات تدريسية، وأتخيل أن الوضع سيكون على هذا النحو بالنسبة إليك. لكن هذا يقابله عدد متزايد من الفرص يحظى بها الكيميائيون الطلاب للعمل في مجموعات بحثية. وأوصيك بشدة أن تشاركي في أبحاث طلابية بجامعة كاليفورنيا، سان دييجو؛ لأن التجربة ستُعِينك على فهم مزايا وتحديات الأبحاث. ستكتسبين مهارات فنية من شأنها أن تمنحك بدايةً قوية وسريعة عندما تصلين إلى مرحلة الدراسات العليا. بالنسبة إليَّ، لم يكن لدينا برنامج بحثي للطلاب؛ لذا، كان من الممتع في المختبرات الطلابية، عوضًا عن ذلك، أن أخوض تجربةَ تحضيرِ مركباتٍ وصُنْع بلورات ودراسة خواص أوجدت بداخلي الرغبةَ في تعقُّب درجات علمية أعلى في الكيمياء.

(٢) تأمُّل أوائل مسيرتي المهنية

كان أهم شخصين في تطوُّري العلمي هما وارين روبر المشرف على رسالة الدكتوراه خاصتي، وجيم كولمان المشرف على أبحاثي ما بعد الدكتوراه. في نيوزيلندا، كان على الطلاب الذين يرغبون في الاستمرار بعد حصولهم على درجة البكالوريوس، بعد دراسةٍ مدتُها ثلاث سنوات، أن يبدءوا بالسعي لنيل درجة الماجستير التي مدتها عام واحد، وتتضمن أطروحةً بحثية كبيرة. كنتُ محظوظًا إذ جرى تكليفي لنيل درجة الماجستير في العلوم بالانضمام إلى مجموعة وارين روبر البحثية في مجال كيمياء الفلزات العضوية (أجل، في هذه الأوقات، كان يُكلفنا بذلك رئيس القسم). وسرعان ما أسرَني تحضير ودراسة مركبات لم يرها أحد من قبل. درست مركبات الكربين الحلقية لبحث الماجستير،

وكنت محظوظًا للحصول على منحة دراسية اعتمادًا على هذا الجهد من أجل نيل درجة الدكتوراه تحت إشراف البروفسير روبر. إنها تجربة موجهة للحياة! في رسالة الدكتوراه، انصبَّ تركيزي على معقدات الثيوكربونيل للروثينيوم والأوزميوم، وذلك تحت الإشراف الرائع للبروفسير روبر. أعددت أكثر من ١٠٠ مركب جديد، وتعرفت على تفاعلات الارتحال الأولى للجينات الهيدريد وصولًا إلى لجين الثيوكربونيل، واختزاله على خطوات طول الطريق إلى لجين الميثيلثيولات الذي يمكن بعد ذلك نزعه من الفلز بحامض في صورة الميثيلثيول (شكل ٥-١). رغم أنه ثبت في نهاية المطاف أن الآلية مختلفة؛ فقد اعتبرنا كيمياء اختزال لجين الثيوكربونيل هذا نموذجًا للتفاعلات المتتالية في الاختزال الحفزي لأول أكسيد الكربون إلى الميثانول، وتلك كانت عملية مهمة جدًّا في الصناعة في ذلك الوقت، ولا تزال كذلك.

$$(NH_4)_2[OsCl_6] \xrightarrow[PPh_3]{(CH_3)_3COH} OsCl_2(PPh_3)_3 \xrightarrow[C_6H_6]{CS_2} OsCl_2(CS)(PPh_3)_3 \xrightarrow[CH_3OCH_2CH_2OH]{NaOH,\ PPh_3} OsH_2(CS)(PPh_3)_3$$

$$OsH_2(CS)(PPh_3)_3 \xrightarrow{HCl} OsHCl(CS)(PPh_3)_3 \xrightarrow[C_6H_6]{CO} Os(CHS)Cl(CO)_2(PPh_3)_2 \xrightarrow[ROH]{NaBH_4} Os(\eta^2\text{-}CH_2S)(CO)_2(PPh_3)_2 \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ EtOH]{HCl,\ -MeSH} OsCl_2(CO)_2(PPh_3)_2$$

شكل ٥-١: اختزال متدرج للثيوكربونيل على الأوزميوم.

لم تكن تجربة الدكتوراه سهلةً على الأقل في بدايتها؛ فقد أمضيت الثمانية عشر شهرًا الأولى وأنا أسعى لتخليق متعدد الخطوات ومضنٍ لما كان سيصبح مادتي الأساسية الأولية، وهي معقد ثيوكربونيل الأوزميوم بتكافؤ صفر (شكل ٥-٢). كانت الفكرة هي استخدام هذا النوع المختزل في دراسة تفاعلات جديدة للإضافة والأكسدة. أتذكَّر أنني شعرت بالسعادة عندما شممتُ الرائحة الكريهة للميثيلثيول في الخطوة الأخيرة؛ حيث كان هذا يعني أن التفاعل يسير على ما يُرام. ولكنني لم أستطع قطُّ الحصولَ على قدر

$$OsO_4 \xrightarrow[HCl]{(NH_4)_2Fe(SO_4)_2} (NH_4)_2[OsCl_6] \xrightarrow[CH_3OCH_2CH_2OH]{PPh_3} OsHCl(CO)(PPh_3)_3 \xrightarrow[CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH]{NaOH} OsH_2(CO)(PPh_3)_3$$

$$OsH_2(CO)(PPh_3)_3 \xrightarrow{CF_3SO_3H,\ CO} [OsH(CO)_2(PPh_3)_3][CF_3SO_3] \xrightarrow[ROH]{NaOH} Os(CO)_2(PPh_3)_3 \xrightarrow[Toluene]{CS_2} Os(\eta^2\text{-}CS_2)(CO)_2(PPh_3)_2$$

$$Os(\eta^2\text{-}CS_2)(CO)_2(PPh_3)_2 \xrightarrow{CF_3SO_3CH_3} [Os(\eta^2\text{-}CS_2CH_3)(CO)_2(PPh_3)_2][CF_3SO_3] \xrightarrow[ROH]{NaBH_4} OsH(C(S)SCH_3)(CO)_2(PPh_3)_2 \xrightarrow[-MeSH]{Heat} Os(CS)(CO)_2(PPh_3)_2$$

شكل ٥-٢: مسار تخليقي لإنتاج معقد الثيوكربونيل أوزميوم صفر التكافؤ $Os(CS)(CO)_2(PPh_3)_3$ بغرض استخدامه في تفاعلات جديدة للأكسدة والإضافة.

كافٍ من المادة الأولية من أجل استخدامها في إنجازِ شيءٍ مهم، وغالبًا ما كان ينتج عن التفاعل زيت داكن يصعب التعامل معه. لم يتمخَّض عن مجهوداتي البحثية الكثير من النتائج الجديدة. سعيت جاهدًا لتغيير الأمور، ولكنني شعرت بالتأكيد أن الأشياء لم تكن تسير على ما يرام معظم الوقت.

البروفسير روبر هو باحث على قدر عالٍ من التدقيق، وقد وُهِب ذاكرة رائعة. لقد قرأ كل شيء ذي صلة بمجال اهتمامه، وأوصى في يومٍ ما بخطةِ عملٍ استنادًا إلى شيء كان قد فرغ من قراءته لتوِّه (الخطوتان الأوليان في شكل ٥-١) للحصول على لجين الثيوكربونيل على الأوزميوم، وكان ذلك فعَّالًا من الناحية الكمية؛ إذ أَمَدَّني بالقدر الذي كنت بحاجة إليه من معقد الثيوكربونيل، بحيث لم يكن يفصلني عن الحصول على مادة رباعي أكسيد الأزوميوم الأولية سوى ثلاث خطوات. لم أرتكب أي أخطاء في المختبر تقريبًا، وتمكنت من إكمال التفاعلات الواردة في شكل ٥-١، إضافةً إلى تفاعلات أخرى كثيرة. إنه لَأمر رائع أن تجرب إحساس الباحث عندما يسير بحثه على ما يُرام. لكنني كثيرًا ما أشعر بأن المشقَّة التي واجهتُها في النصف الأول من تجربة الدكتوراه علَّمَتْني الدرس الأكثر أهميةً، وهو أن «الإصرار أحد العوامل الحاسمة للنجاح في العلم». تخرَّجتُ في مدةٍ تزيد قليلًا على ثلاث سنوات — كانت فترة الحصول على درجة الدكتوراه في نيوزيلندا أقصر مقارَنةً بالمعايير الأمريكية المطبَّقة حينذاك.

كانت مجموعة روبر في أوكلاند بيئةً مدهشة للعمل والدراسة؛ ففي كثير من الأحيان، كان الطلاب يتناولون وجبة الغداء مع البروفسير روبر، وكنا نستمتع جميعًا بالحديث حول القضايا المطروحة على الساحة آنذاك. كان البروفسير روبر يمتلك رؤية متحفظة عن العالم، وكنت أنا وعدد من زملائي الطلاب أكثر تحرُّرًا. كان يروق لنا مجادلة البروفسير روبر حول قضايا عالمية، وقاد هذا إلى سِجالات ممتعة عديدة؛ حيث تجادلنا حول المعنى الأشمل لأمور علمية وغير ذلك، كما انخرطنا في حوارات مَرِحة كانت أساسًا لصداقات طويلة الأمد. وقد ثبت أن هذه الخبرات تشكِّل أساسًا لأشكال التعاون العلمي الذي لا يزال مستمرًّا داخل الحرم الجامعي إلى اليوم بين هؤلاء الذين جمعَتْهم في السابق علاقةُ زمالةٍ خلال مرحلة الدراسات العليا، والذين يعملون حاليًّا أعضاءً بهيئة التدريس في أوكلاند. وكان هذا التعاون على الأخص مع جيمس رايت، بالإضافة إلى صداقة شخصية رائعة مع البروفيسورة بيني براذرز.

بعد أن حصلت على درجة الدكتوراه عام ١٩٧٨، كنت محظوظًا بقبولي بصفتي زميل ما بعد الدكتوراه لدى المجموعة التابعة للبروفسير جيمس بي كولمان في جامعة ستانفورد.

ألهمني البروفسير كولمان بتوجيهاته البحثية لي بطرق تختلف عن طرق البروفسير روبر وإن كانت بنفس القوة والتأثير. جيم كولمان يمتلك فهمًا رائعًا للصورة الكلية للعلم وقدرة على الوصول إلى جوانب بحثية من المأمول أن تُكتشف فيها أشياء في الكيمياء من شأنها أن تُغير العالم. في هذه المجموعة، شاركت في مشروعات البورفيرينات الفلزية وأصبحت كفؤًا بدرجة ما في الكيمياء العضوية بفضل ما تعلمته. تعرفت على أشياء مدهشة تستطيعين أن تتعلميها عبر تقنيات الكيمياء الكهربية بالإضافة إلى الكثير من الجوانب البحثية الأخرى التي كانت جديدة بالنسبة إليَّ. كانت مجموعة كولمان كبيرة ومؤثرة دوليًّا على نحوٍ مبهر. كانت المجموعة مليئة بطلاب وحاملين لدرجة دكتوراه بارزين. وكانت المهارات الفنية لدى أفراد المجموعة متنوعة واستثنائية. تعلمت من أناس ينتمون إلى ثقافات أخرى كيف ينظرون إلى الأشياء بطرقهم الفريدة. استطعت أن أخوض تجربة إلى برنامج كبير تُعقد خلاله ندوات بحثية وأن أحظى باحتكاك مباشر مع الكثير من قادة الكيمياء حينذاك وأن أتفاعل شخصيًّا معهم. عملت من آنٍ لآخر مُقدِّمًا للمتحدثين في تلك الندوات وكان هذا مصدر استمتاع خاص بالنسبة إليَّ. وفي بعض الأحيان، عند سفر البروفسير كولمان، كنت أحل محله وأُدرِّس نيابة عنه الكيمياء العضوية لطلاب الفرقة الثانية الكبيرة الحجم، كان هذا بالنسبة إليَّ تحديًا مفيدًا للغاية. وحتى أكون صادقًا، أقول إن التجربة كانت تمثِّل في الوقت ذاته صدمة ثقافية بطريقة ما أو بأخرى ولكن خوض الصدمات الثقافية إحدى طرق النمو السريع.

كانت مجموعة كولمان تعمل في مشروعات عديدة ومتنوعة لكن أغلبها كان يهدف إلى إنتاج مقلدات إنزيمات أكسدة. كان هذا ولا يزال جانبًا بحثيًّا محمومًا؛ حيث تسهم الكثير من المجموعات الاستثنائية حول العالم في تطويره؛ لذا في الوقت الذي كان الطلاب وحاملو الدكتوراه التابعون لمجموعة كولمان يُعَلِّمونني مجموعة هائلة من المهارات الفنية، كنت أتعلم أيضًا من الكتاب الرائع لكفين سميث الذي عنوانه «البورفيرينات والبورفيرينات الفلزية» بالإضافة إلى الأبحاث والمراجعات التي أعدَّها الكثير من الكيميائيين البارزين في مجال البورفيرينات.

ومثلما كانت الحال بالنسبة إلى درجاتي العلمية في جامعة أوكلاند، كانت جامعة ستانفورد تجربة إيجابية وجَّهت مسار حياتي. فالمشرفون والأشخاص الذين عملت معهم صنعوا فارقًا هائلًا بالنسبة إليَّ. كان البروفسير كولمان ملهمًا جدًّا فيما يتصل بالحاجة إلى الإبداع العلمي وإمكانية تحقيق أشياء رائعة إلى حد أن مجرد وجودك معه كان

يجعلك تؤمن بأنك قادر على الخروج من مجموعته وصنع كيمياء جديدة من أجل الارتقاء بالعالم. خلال الفترة التي قضيتها هناك، حقق البروفسير باري شاربلس (الذي كان في السابق من بين حاملي الدكتوراه التابعين لمجموعة كولمان) اكتشافًا في كيمياء الأكسدة الحفزية الانتقائية التماثلية التي نال بفضلها جائزة نوبل، وكان من الرائع التحدث إليه وإلى مجموعته بينما كان يحدث هذا. لكن الأهم من ذلك أن جيم كولمان كان يعرف كيف يجعلك تؤمن بنفسك كعالم.

لقد حاولت جاهدًا أن أستلهم الصفات العظيمة التي كان يتمتع بها كولمان وروبر خلال تدريب طلابي وأن أنقل جانبًا منها إلى برنامج الكيمياء في جامعة كارنيجي ميلون. حرية التعبير عن الذات في العلوم هي العنصر الأكثر قيمة الذي يجب أن يكون جزءًا لا يتجزأ من الدراسات العليا. كان البروفسير كولمان عدَّاءً شغوفًا، وكان ينفِّس عن نفسه عن طريق العدْو في تلال ستانفورد الجميلة مع حملة الدكتوراه أو الطلاب الذين كانوا يملكون من العزم ما يكفي لمحاولة مواكبته. وفي مكتبة ستانفورد قرب انتهائي من أبحاث ما بعد الدكتوراه، تخيلت البرنامج البحثي الذي شغل اهتمام مجموعتي لمدة ٣٠ عامًا. ناقشت أهدافي مع البروفسير كولمان أثناء عدْونا معًا وكان تحمُّسه لأفكاري يعني الكثير بالنسبة إليَّ.

(٣) التخطيط لحياة مهنية مستقلة

حفازات الأكسدة المتجانسة المفيدة قليلة نسبيًّا. وقد كان من بين أهم الأهداف في مجال البورفيرينات عام ١٩٨٠، عندما بدأت حياتي المهنية المستقلة في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا، الرغبة في إنتاج مقلدات فعالة ذات جزيئات صغيرة لإنزيَمي المونوأوكسيجينيز والبيروكسيديز. كانت مجموعة كولمان تُركِّز على تقليد إنزيمات السيتوكروم P_{450} وإنزيمات المونوأوكسيجينيز التي تُنشط الأكسجين ليؤكسد الركائز العضوية من خلال مركبات الحديد–أوكسو الوسطية؛ ومن ثَمَّ في ١٩٨٠، قررت، استنادًا إلى ما تعلمته تحت إشراف البروفسير كولمان، أن أحاول إنتاج مقلدات إنزيمات بيروكسيديز الحديد التي تعمل على تنشيط بيروكسيد الهيدروجين. هذه الإنزيمات لها حالات الحديديك الساكنة. إنها تتفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين وتُنتج مركبين وسطيين مؤكسدين، حديد (٤)–أوكسو (كاتيون شق البورفيرين)؛ اثنان من المكافئات المؤكسدة فوق حالة الحديديك الساكنة

يُطلق عليهما المركب الأول و(بورفيرين) حديد (٤)-أوكسو الذي يمكن الحصول عليه عن طريق اختزال إلكترون واحد يُطلق عليه المركب الثاني.

كنت بالإضافة إلى ذلك، مُحفَّزًا بالتفكير في مسألة أنه إذا أمكن إنتاج مقلدات بيروكسيديز فعالة، فقد تُستخدم في تعقيم الماء باستخدام بيروكسيد الهيدروجين بدلًا من الكلور. في أواخر فترة السبعينيات من القرن العشرين، أدرك العلماء أن التعقيم باستخدام الكلور، وهو عملية أكسدة معقدة في الأساس، يؤدي إلى نواتج مُكلوَرة ثانوية. بعض هذه النواتج مسرطن لا سيما الكلوروفورم. نبَّهت الصحافة الصفراء الناس إلى أن بعض حالات السرطان كانت مرتبطة على الأرجح بالتعرُّضات الناتجة؛ لذا في عام ١٩٨٠، عايشت جدلًا حول إمكانية تحقيق هذا ودعوات من جانب المهتمين بالصحة البشرية لإيجاد مقلدات بيروكسيديز صغيرة الجزيئات وتكون فعالة واقتصادية. كان من غير الممكن مقاومة هذه التوليفة وجعلتني أُثابر على مدى ١٥ عامًا في المضي قدمًا نحو أهدافي، حتى تمكَّنَّا فعلًا من إنجاز مقلدات بيروكسيديز مفيدة وظيفيًّا عام ١٩٩٥.

مع مرور السنين، تعلمتُ أشياء أخرى كثيرة حول مشكلات السُّمية المرتبطة بصناعة الكلور. منذ فترة طويلة، توصَّلتُ إلى نتيجةٍ مُفادها أن بعض ترسُّبات الكلور السامَّة بغيضة للغاية بحيث ينبغي إعادة هيكلة جوهرية للصناعة بدرجة حساسية تَتواءمُ مع الصحة والبيئة أعلى بكثيرٍ مِمَّا يسود ثقافتنا حاليًّا. وعلى وجه الخصوص، نظرًا لأننا يجب أن نُقلِّل ونتخلَّص من الكيماويات المسبِّبة لاختلال الغُدَد الصمَّاء (صناعة الكلور مسئولة عن بعض الكيمياويات الأساسية المسبِّبة لاختلال الغُدَد الصماء)، تُواجِه قطاعات كثيرة من صناعة الكيماويات تحدِّياتٍ كبيرة وسوف تكون بحاجةٍ إلى الكثير من المساعدة. ولكن تستطيعين أن تقرئي عن أفكاري وآرائي بشأن هذه الموضوعات إذا رغبتِ.

(٤) تصميم لجيني لمقلَّدات بيروكسيديز

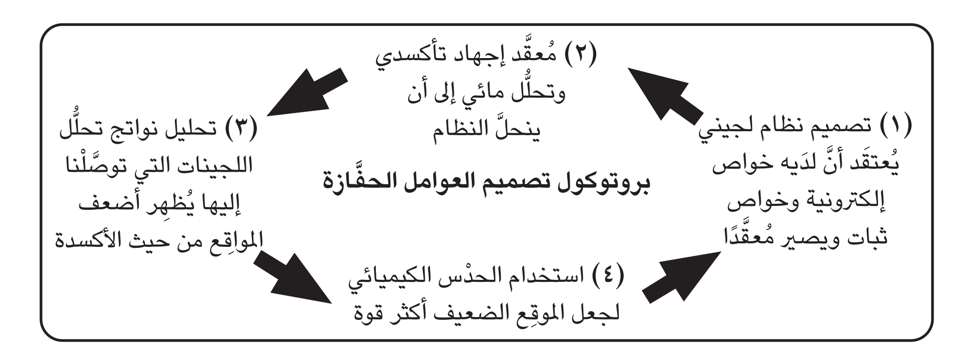
في مسيرتي المِهنية المستقلَّة لمدَّة ست سنوات في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا ولأكثر من عِقدين في جامعة كارنيجي ميلون، شرعتُ في إنتاج أنظمة استخلاب لابورفيريني لجيني لدَعْم تحفيزٍ مُشابِه لبيروكسيديز الحديد. تضمَّنَتْ مسائل التصميم تحديدًا للخواصِّ التي تحتاج الأنظمة اللجينية إلى امتلاكها لتُعطي عوامِلَ حفزية مُفيدة. وبدا معقولًا أن اللجينات الاستخلابية المشتملة على أربعة أنيونات وأربعة مواقع ارتباط مع قُدرة إمداد إجمالية عالية، من شأنها أن تجعل مُركَّبات حديد-أوكسو الوسطية التفاعُلية عاليةَ

التكافؤ أسهلَ في الوصول إليها للدرجة التي تجعلها تقوم مقامَ مُركَّبات وسطية تُشبِهُ البيروكسيديز في أكسدة المتفاعِلات العضوية. نَحَّيتُ الانشغال البالِغ بشأن تثبيت الحالة جانبًا ورأيتُ أن نتراجَعَ عن هذا الأمر إذا أضحى يُمثِّل مشكلة. تبيَّنَ أن الإفراط في تثبيت الحالة يُمثِّل مُشكلة مع المنجنيز؛ استطَعْنا تحضير المعقَّدات الأولى الثابتة للمنجنيز (٥)-أوكسو ووجَدْنا طريقة للتراجُع لكنها كانت مُعقَّدة. لا شيء يُضاهي البساطة، وكما ثبَتَ في أنظِمَتِنا التَّخليقِيَّة كما هي الحال في الإنزيمات، فإن الحديد له خصوصية في تحقيق نَوعٍ مُعيَّنٍ من البساطة الجميلة ضِمن السِّياق الأوسع للتعقيد. هذا ينطبِقُ على الحلقات الحفزية للجينات الحديد الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو كما هي الحال في الحلقات الحفزية الإنزيمية، تمامًا تلتئِمُ سيمفونية مُعقَّدة في لحنٍ جميل.

الأهمُّ من ذلك، أنَّني أدركتُ في عام ١٩٧٩ أنَّهُ عندما يكون هناك نظام لجيني ومُعقَّد اشتقاقي بمقدوره الاضطلاع بهذه المهمة، فإنه سيكون بحاجةٍ إلى أن يكون على درجةٍ عالية من مُقاومة التأكسُد والتحلُّل المائي. بدأنا بتصميم أنظمة لجينية لا حلقية ثُنائية الأميدو-ثنائية الفينولات. في سبعينيات القرن العشرين، أوضحَ ديل مارجروم بجامعة بوردو أن الأميدات العضوية المنزوعة البروتون تُشكِّل روابط تَساهُمية قوية من النوع سيجما مع الفلزات. يبدو أن المكوِّن الأساسي C(O)−N مُؤكسد خامل. بدَتْ حساسية الأكسدة كما لو أنها ستبقى في المجموعات العضوية للنظام RC(O)−NR′−M، لذلك أصبحَتِ الأميدات اللَّبناتِ الأساسيةَ لأنظِمة اللجينات الاستخلابية لدينا، وأصبحتِ المهمة المطلوبة هي إيجاد أجزاء −R و−R′، خاملة الأكسدة بدرجةٍ تكفي للاتِّحاد معها. وانتهت الحال بأن انصبَّ التركيز خلال الخمسة عشر عامًا الأولى من المشروع على استخدام التصميم التكراري للتحكُّم في حركية عمليات تَحلُّل اللجينات الحفزية المرشَّحة التي كُنَّا نعمل على تصميمها.

لم يكن النظام الأول الذي بدأتْ مجموعتي في تطويره (شكل ٥-٣أ) يختلف اختلافًا كبيرًا عن أنظمة اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو التي قدَّمَت في عام ١٩٩٥ حلًّا لتحدِّي مُحاكاة البيروكسيديز (شكل ٥-٣ب). لكن النظامَين اللجينِيَّين مُختلفان تمام الاختلاف أحدهما عن الآخر في السِّمات الأكثر دِقَّةً وخفاءً لتصميمها. أدَّت أحلام اليقظة في مكتبة ستانفورد إلى بروتوكول تصميم تكراري فيما يتعلَّق بكيفية تحقيق المرء لأنظمة لجينية مُؤكسدة قوية (شكل ٥-٤)، وقد اتَّبَعَتْ مجموعتي هذا البروتوكول خلال السِّنين الثلاثين الفاصلة. وما زِلنا نَستخدِمُه بهدف تحسين عوامِلنا الحفَّازة حتى

شكل ٥-٣: (أ) نظام لجيني أولي (١٩٨٠) مُرتبط مع الأوزميوم في برنامجنا لتطوير العوامل الحفَّازة، و(ب) نموذج أوَّلي لمنشِّط اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو (١٩٩٥).



شكل ٥-٤: بروتوكول تصميم العوامل الحفَّازة الذي قاد إلى اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو.

يومِنا هذا. وسُرعان ما تعلَّمْنا أن الحديد الذي ترتبط به اللجينات غير الحلقية يميل إلى إعطاء أنواعٍ ثُنائية الوحدات (ديمر) شبيهة بثُنائية وحدات الكروم الذي وَصفناهُ بالأشعَّة السينية البلَّورية. كانت ثمة آثار للأشعَّة تحت الحمراء في اهتزازات لجين الأميد التي أشارت إلى تناسُق الأميدو-O عندما أردْنا الترابُط الحصري أميدو-N. ولكنَّنا وجدْنا أن الأوزميوم أعطى مُعقَّدات أُحادية النواة مُستقرَّة مائيًّا من نوع التنسيق-N الذي كُنَّا

نبحث عنه؛ لذا درسنا أولًا تفاعُلات التحلُّل التأكسُدي للجين على الأوزميوم وقرَنَّا ذلك بالتصميم التكراري الموضَّح في شكل ٥-٤. ساعَدَنا الثبات التناسُقي الفائق للأوزميوم مُقابل الحديد في جعْلِ تحلُّل اللجين غير مُهم. بحلول منتصف تسعينيات القرن العشرين، تمكنَّا من وضْع مجموعة من القواعد التي ساعدتْ في الحصول بالأكسدة والتحليل المائي على عوامل تحفيز أكسدة مُتجانسة قوية. في ذلك الوقت كُنَّا على بُعد تكرار لجيني واحد من مُعقَّدات الحديد التي تُحاكي إنزيمات البروكسيديز على نحوٍ جيِّد للغاية. بحلول عام ١٩٩٥، أنتَجْنا مُنشِّطات اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو.

وبأوزانٍ جُزيئية في نطاق ٥٠٠ دالتون، مُنشِّطات حديديك اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو هي في الواقِع نُسَخ مُصغَّرة من إنزيمات البروكسيديز، التي لها أوزان جُزيئية تتراوَح بين نحو ٤٠ كيلودالتون إلى ٢٥٠ كيلودالتون. تُظهر مُنشِّطات حديديك اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو أداءً مُثيرًا للإعجاب في الكيمياء مِثل البيروكسيديز. في تركيزات ضئيلة (نانومولار إلى ميكرومولار مُنخفض)، تعمل العوامل الحفَّازة حديديك اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو على تسريع كيمياء البيروكسيد لتحليل مجموعةٍ كبيرة من المواد الكيميائية المتغلغِلة والمقاوِمة في الماء. مِثال ذلك الإيثينيل إستراديول، وهو عنصر نَشِط في حبوب منْع الحمل يظهر في المياه البيئية؛ حيث يُمكن أن يُلحِق الضَّرَر بالحياة المائية عند تركيزات مُعيَّنة. فعند تركيز ٨٣ نانومولار، يُمكِن للعامل الحفَّاز حديديك اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو أن يُحطِّم ما يقرُب من ١٠٠٠ من مُكافئات الإيثينيل إستراديول (٨٠ ميكرومول) خلال ١٥ دقيقة في درجة حرارة الغرفة مع زيادةٍ صغيرة من بيروكسيد أكسيد الهيدروجين فوق مُتطلَّبات التمعدُن. تحت هذه الظروف، يُعالِج كيلوجرامًا واحدًا من العامل الحفَّاز حديديك اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو فوق ٢٠٠٠٠ طن من المياه. مثال آخَر هو خُماسي كلورفينول، وهو مادة ملوِّثة شديدة الثَّبات، تُدمَّر بالكامل إلى حدود الكشف وتُمعدَن تقريبًا خلال دقائق في درجة حرارة الغرفة. الأهمُّ من ذلك أن الديوكسينات ليست مُنتجاتٍ ثانويةً قابلة للكشف ضِمن حدود جهاز طيف الكتلة في المختبرات الوطنية الألمانية للبيئة في نيوهيربرج في بافاريا — تؤدِّي أكسدة الفينولات المكلورة في الغالب إلى الديوكسينات. وتشمل قائمة المركَّبات القابلة للتحلُّل الأدوية والمبيدات الحشرية والصَّبغات ومكوِّناتِ البنزين العضوية والمستحضَرات الصيدلانية والمركَّبات العضوية المكلورة والعضوية الكبريتية والملوِّثات الملونة ذات الرائحة الكريهة المرتبِطة بمُخلَّفات مصانع اللبِّ والورق وغير ذلك. كما يعمل

حديديك اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو/بيروكسيد أيضًا على قتْل الجراثيم البكتيرية، وهي الأصعب من مُسبِّبات الأمراض بالإضافة إلى الميكروبات الأخرى. على أرض الواقع، تتمثَّل الفِكرة في تنظيف مَجاري النَّفايات من المواد الكيميائية و/أو مُسبِّبات الأمراض الدائمة بطريقةٍ خضراء قبل إطلاقها في البيئة.

ومِثلما كان مُوجِّهِيَّ وزُملائي مُهمِّين للغاية في المراحل الأولى من رِحلتي في الكيمياء، فإن الطُّلَّاب المتخرِّجين (والطلَّاب الجامعيين) وباحِثي ما بعدَ الدكتوراه، والباحِثين الكبار جعلوا الحياة اليومية في الكيمياء مصدرَ استمتاعٍ كبير. ليس الأمر مِثاليًّا دائمًا لأيٍّ مِنَّا، لكن، جملةً، كانت ولا تزال رحلةً رائعة. أشعُر بالفخر بإنجازات طُلَّاب الدراسات العُليا وباحثي ما بعد الدكتوراه. الأعضاء الكبار من فريقنا في معهد كارنيجي ميلون للكيمياء الخضراء يشمل ألكسندر ريابوف (مُعلِّم الكيمياء الحركية) وسوشيل خيتان (زميلَنا المتخصِّص في الكيمياء العضوية والمبيدات الحشرية ومُسبِّبات الأمراض وخبير المتفجِّرات). في طريقنا إلى مُنشِّطات اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو. طوَّرْنا الكثير من كيمياء التناسُق الجديدة وتعاوَنَّا على نطاقٍ واسِع مع عُلماء بارزين أمثال إيكارد مونك وإميل بومينار وجيمس رايت وديتر لونوار وكارل فيرنر شرام وأقلَّ كثيرًا مع آخرين.

لا يزال بحثُنا المستمر يهدُف إلى تصميم عوامل حفَّازة أفضل للأكسدة بينما لا نزال نُحاول تحسين كفاءة مُنشطات حديديك اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو. نعمل أيضًا على فهم آليات التفاعُلات الحفزية لمنشِّط حديديك اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو، بتطوير العلوم الأساسية المطلوبة لفهم كيف يمكن استخدامها في تطبيقات عملية، ومُحاولة ضَمان كون المحفِّزات وعملياتها خضراء بحقٍّ. لفترة من الوقت، انصبَّ تركيز كولن هورفيتس وهو أستاذ أبحاث سابق بالمعهد، على تطوير الفُرَص التجارية والآن يشغل منصِب رئيس تكنولوجيا المعلومات الخضراء للعوامل الحفَّازة للأكسدة الخضراء وهي شركة تسويق مُنشطات اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو. يمكنك قراءة المزيد عن مُنشِّطات اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو من الأبحاث التي نشرناها، والتي يمكن العثور عليها من المراجِع أدناه إذا رغبتِ في ذلك. تُعتَبَر مُنشطات اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو مِثالًا مُهمًّا للكيمياء الخضراء الفاعِلة، ولكن بالنسبة إلى بقية هذه الرسالة أودُّ أن أُشارِكَك بعض الأفكار حول الكيمياء الخضراء، والتي أعتقِد أنها ستشغَلُ جيلكم من الكيميائيين لعقودٍ قادمة.

(٥) الكيمياء الخضراء

مُنشِّطات اللجينات الحلقية الكبيرة الرباعية الأميدو مِثال مُهمٌّ للكيمياء الخضراء الفعَّالة. سُمِّيت الكيمياء الخضراء وعُرِّفت بواسطة بول أنستاس بأنها «تصميم مُنتجَات وعمليات كيميائية تُقلِّل أو تزيل استخدام أو توليد المواد الخطِرة» وفيما بعدُ قُدِّمت في كتابٍ من تأليف بول أناستاس وجون فارنر بعنوان «النظرية والتطبيق». هناك العديد من التعريفات لكن تعريف أناستاس الأصلي هو التعريف المفضَّل لي. برنامجنا الخاصُّ بتصميم العوامل الحفَّازة ينسجِم بِشدَّة مع الكيمياء الخضراء للدكتور أناستاس حتى إنَّني تواصلتُ معه بمُجرَّد أن سمعتُ عنه في عام ١٩٩١. أصبحَتِ الكيمياء الخضراء جُزءًا مُهمًّا للغاية من حياتي وجهود مجموعتي اليومية. واليوم، نُساعد في تطوير المجال من خلال العمل مع الآخرين على تطوير المناهج الدراسية والمشاركة في توحيد الكيمياء الخضراء مع العلوم الصحية البيئية. تتولَّى المجموعة غير الهادفة للرِّبح للكيمياء الخضراء المتقدِّمة قيادة هذه الشراكة الاستراتيجية، التي ألهمها بيت مايرز، ناشِر مجلة «أخبار الصحَّة البيئية» ورائد عالمي في تَمكينِنا جميعًا من فَهم مُسبِّبات اضطراب الغُدَد الصمَّاء لنا. ومن ثَمَّ سأختتم هذه الرسالة بإلقاء الضوء على ما أعتقِد أنَّها إمكانات تحويلية في الكيمياء الخضراء فيما يتعلَّق بالحدِّ من التأثيرات البيئية والصحية الضارَّة للكيمياء وإعادة تَوجيهها نحوَ الاستدامة.

نحن جميعًا نعيش في عالَم يتغيَّر فيه فَهمنا لِما تَعنيه العلوم والتكنولوجيا للتقدُّم البشري. في القرون الأخيرة، أعطتنا العلوم والتكنولوجيا الجديدة قوًى لم تكُن تملِكُها البشرية من قبل قط. في رأيي، عَلَّمَنا هانز جوناس كيف نُفكِّر بطريقةٍ أفضل في الآثار الأخلاقية وذلك في كتابه الرائع «المسئولية الواجبة: بحثًا عن الأخلاق من أجل العصر التكنولوجي». بإعادة صياغة الفكرة التي طرحها جوناس، من السهل أن تُدرِك أنه لو كان قُدِّر لك العَيش قبل ٥٠٠ سنة، فإن قوَّتَك الشخصية كانت ستُصبح أقلَّ بكثيرٍ مِمَّا هي عليه اليوم. في العام ١٥٠٠، كان سيتعيَّن عليك أن تلتقي بالناس لتُؤثِّر فيهم. أما اليوم فيُمكِنك التأثير في الناس في جميع أرجاء العالَم بصورةٍ شِبه لحظية عبْر الوسائل الإلكترونية. منذُ وقتٍ ليس ببعيد، شاهَدْنا جميعًا تاريخ الاتصالات المهمِّ وهو يُصنَع عندما أحاط الشعب الإيراني العالم عِلمًا بمُشكلات ما بعد الانتخاب من خلال آلاف الرسائل ومقاطِع الفيديو المرسلة خِلسةً عبر طُرق إلكترونية لا حصر لها. في العام ١٥٠٠، لم يكن لدَيك على الأرجح أن تُغامِر بالابتعاد كثيرًا عن منزلك. اليوم، يُسافِر الناس إلى جميع أنحاء

العالَم بسرعةٍ ملحوظة ودون مَشقَّة. لو أنكِ عشتِ حياةً طويلة قبل العام ١٥٠٠، فالأرجح أنكِ قابلتِ ثلاثة أو أربعة أجيال، مُعظمهم كانوا مُقيمين في البلدة التي عشتِ فيها والتي ربما كانت صغيرةً ومَحمِيَّة بجُدران قوية. ربما كنتِ ستَعتبِرين العالَم الطبيعي خارجَ الجُدران مكانًا خطِرًا نِسبيًّا. لم تَكوني تعرفين على الأرجح مُسبِّبات الأمراض، بالرغم من شِدَّة فتْكِها بِسُكَّان بلدتك. تفكيركِ في أنَّ ما كُنتِ تفعلينه كلَّ يوم كان يُمكن أن يُصبح ذا تأثيرٍ عميق على الصحة البدنية ورفاهية الناس الذين سوف يعيشون بعد ٥٠٠ سنة وكذلك على حيوية الطبيعة بدا غريبًا إن لم يكن سخيفًا تمامًا. لكن اليوم، فكرة أنَّ ما نفعل كلَّ يوم، على نحوٍ فرديٍّ وجماعي، قد يُؤثِّر على رفاهية البشر والمحيط البيئي في العام ٢٥٠٠ واقعية جدًّا. وهي أمرٌ مَحتوم كذلك، في واقِع الأمر.

أخذَتْ حضارَتُنا مَساراتٍ عديدة خاطئة في التطوُّر التقني، وهذه المَسارات قادَتْنا بعيدًا عن مُستقبِل مُستدام. وكمثالٍ مَحلي لذلك، لنتأمَّل ولاية بنسلفانيا وموقفها من الطاقة. بلغ عدد سكان هذه الولاية ١٢٫٥ مليون نسمة في أكتوبر ٢٠٠٨. صَنَّفت وزارة الطاقة بنسلفانيا الثالثة في انبعاثات الكربون (٢٨٤ مليون طن متري) بعد تكساس (نحو ٢٥ مليون نسمة، ٦٢٥٫٢ مليون طن متري)، وكاليفورنيا (نحو ٣٧ مليون نسمة، ٣٩٥٫٥ مليون طن متري)؛ لهذا، نَصيب الفرد من تلوُّثِ الغلاف الجوِّي في ولاية بنسلفانيا هو من أسوأ ما يكون. ظلَّتْ ولاية بنسلفانيا ولاية فحمٍ كبيرة لمدَّةٍ طويلة لكن خلال السنوات الأخيرة، عُثر على مُستودَع كبير للغاز في عُمق الأرض في صخرة رُسوبية تعود للعصر الديفوني وتُدعى «مارسيلس شيل». يقَعُ جُزء كبير من حقل الغاز الهائل هذا تحت ولاية بنسلفانيا ويُعتقَد أنه من الممكن حاليًّا استخراج نحو ١٠٪ من هذا؛ أي ٥٠ تريليون قدَم مُكعبة. «عملية التكسير» المستعملة تتضمَّن حقْن المياه والرمل ومئات المواد الكيمائية عند ضغط عالٍ في الصخر على طول أعمدة الحَفر الأفقية المنتشِرة من عمودٍ رأسي مركزي. يحدُث تكسير للصخر على طول المسالك الأُفقية أولًا عن طريق التفجير وبعد ذلك عن طريق حقْن سوائل التكسير تحت ضغطٍ مُرتفِع. وتشمل المواد الكيميائية المحقونة في هذه الموائع مُسرطنات وموادَّ تُسبِّب اضطرابات في النمو. تعود نِسبة كبيرة إلى السطح مع الغاز وتتجمَّع في حُفَر مفتوحة مِمَّا يؤدي إلى تلوُّث المياه والهواء والتربة. بعض الناس يمرَضون بسُرعة. يُمكن لكثيرٍ من الناس إشعال عود ثقاب في حوض المطبخ الخاص بهم وسوف تتوهَّج المياه التي تخرُج من الصنبور. لكن قيمة الأموال التي يتعيَّن الحصول عليها كبيرة. وفي الوقت الراهن، غالبًا ما يُعدُّ تعدين الغاز محليًّا دفعةً قوية

للاقتصاد. الأسئلة الصَّعبة المرتبِطة بتغيُّر المناخ في الماء وجَودة الهواء والصحَّة يَطغى عليها الحماس الذي تُولِّده الإمكانات الاقتصادية القصيرة المدى؛ لذا، من المحتمَل أن تُطوِّر بنسلفانيا حقل مارسيلس لدعم الاقتصاد المحلي. وبيعت بالفعل أغلب حقوق التنقيب على أراضي الولاية. وفي حين أنَّنا سنحصل على الطاقة والدخل على المدى القريب، فإن الجُزر المنخفِضة والأراضي الساحلية في أرجاء العالم من المرجَّح أن تَستمِرَّ في الاختفاء تحت الماء. من المرجَّح أن تُسهِم أنشِطتُنا فيما يتَّصِل بالفحم والغاز الطبيعي في ذَوبان الجليد وارتفاع منسوب المياه. وستكون المياه العَذبة والأراضي في ولاية بنسلفانيا مُلوَّثة بالمواد الكيميائية المستخدَمة في التكسير والمعادن التي تصِل إليها. بعض هذه المواد الكيميائية والمعادن شديد السُّمِّية، ربما لفترةٍ قادمة طويلة جدًّا. وإذا اعتبرْنا بالتاريخ، فإن شركات التنقيب عن الغاز واستكشافه لن تدفع تعويضًا عن هذه الأضرار البالغة التي تلحَقُ بالصحَّة والبيئة.

في عام ٢٠٠٥، أقرَّ الكونجرس قانون الماء النظيف، وغيره من القوانين التي تحمي الصحة والبيئة. التراجُع عن هذا شيء يُمثِّل خطورة على الصحة والبيئة. وانسجامًا مع ثقافتنا، أعتقِد أن أفضل سبيل للخروج من هذه الأزمة (مع ترك الغاز مكانه) يكمُن في قُدرة قادة البلاد على الإبقاء على أسعار الطاقة مُنخفضة من خلال الترويج السريع للطاقة الشمسية المستدامة حيث يُمكن أن يُقدِّم الكيميائيون الكثيرَ من الإسهامات. إذا أرسَتِ الطاقة الشمسية دعائمها بالسرعة الكافية، فمِن الممكن أن تلعب ولاية بنسلفانيا دَورًا مُهمًّا عن طريق تحويل بعض مواردها الهائلة من الوقود الأحفوري نحو التوسُّع في تصنيع وإنتاج المعدَّات التي يحتاجها التحوُّل إلى الطاقة الشمسية. البنسلفانيون فخورون بحقيقة أنَّ جميع أجزاء طواحين الهواء الكبيرة تُصنَّع في ولايتهم؛ نأمُل أن يكون لنا إسهام قوي في تطبيقات تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربية وغير ذلك من تطبيقات الطاقة المتجدِّدة.

يُسلِّط جوناس الضوء على تحديات الطاقة وغيرها من تحديات الاستدامة من خلال حثِّنا على الارتقاء بعقلِيَّتنا بوجهٍ عام؛ فهو يدعو بأسلوبٍ نثري قوي إلى وَضْع أخلاقياتٍ جديدة تؤكد مَسئوليتنا في تسخير قُوانا الهائلة في تحسين حياة البشر في المستقبل؛ «المسئولية ترتبِط ارتباطًا وثيقًا بالقوة». ويقترِح جوناس أخلاقيات جديدة، قد نُطلِق عليها اليوم أخلاقيات الاستدامة، للتعامُل مع القوى التي يتأتَّى لنا استخدامها من خلال العلم والتكنولوجيا «في سبيل حماية حياة الإنسان وبشريته من تجاوزات القوة الخاصَّة به».

المبدأ الأسمى لهذه الأخلاقيات هو أنه ينبغي على المرء أن «يتصرَّف بحيث تكون الآثار المترتِّبة على أفعاله مُتوافِقة مع ديمومة الحياة البشرية الحقَّة». نظرًا لأنَّ الكيمياء تُمثِّل إلى حدٍّ كبير جُزءًا لا يُستهان به من قوتنا الجديدة، لا سيما أننا نعيش في عالَمٍ تتسبَّب فيه المواد الكيميائية المخلَّقة في اضطراب الغُدَد الصمَّاء؛ ثَمَّة تشابُك وَثِيق وغير قابل للفصل بين أخلاقيات الاستدامة والكيمياء. لذلك، خلال تدريسي للكيمياء الخضراء، أطلب من طُلَّابي أن يقرءوا ويُقيِّموا كتاب «المسئولية الواجبة: بحثًا عن الأخلاق من أجل العصر التكنولوجي» لجوناس وكتاب «مُستقبلنا المسروق» لكولبورن ودومانوسكي ومايرز وكتاب «الخداع والإنكار» لماركوفيتس وروزنر. يذهلني في كل عام المقالات التي أقرؤها بسبب بلاغتها وعُمق أفكارها.

تذكَّري دائمًا أن الفكرة الأساسية للكيمياء الخضراء بسيطة؛ وهي أن كيميائيِّي الكيمياء الخضراء يُصمِّمون حلولًا لمواجهة المخاطر من أجل بناء تكنولوجيا مُستدامة. وفي سبيل الاعتناء بالعالَم من أجل البشر في المستقبل، يجب علينا ابتكار طاقةٍ آمنة، لا سيما من خلال سَنِّ قوانين تُشرِّع التحويلات الجذَّابة فنيًّا للطاقة الشمسية إلى طاقةٍ كهربية وكيميائية والتي من شأنِها أن تشهد تحسُّنًا بمرور الوقت. يجب أن نُطوِّر كيمياء المواد الأولية المتجدِّدة لصُنع منتجات عالية القيمة من مادَّةٍ نباتية حديثة بدلًا من مادة نباتية أُحفورية. ويجب علينا التقليل من المركَّبات الخطرة أو إزالتها من القاعدة التكنولوجية. كلما زادت درجة الخطورة، زادت أهمية تحدِّي تصميم الكيمياء الخضراء. من المؤكد أن كيميائيي الكيمياء الخضراء يتعيَّنُ عليهم أن يفهموا على مستوًى أعمق الأخطار التي يُصمِّمون حلولًا من أجل مُجابهتها بها، وهذا الشرط يطرَح مَهامَّ جديدة ومُثيرة لا سيما فيما يتعلَّق بالسُّمِّيات الأكثر تعقيدًا، مثل اضطرابات الغُدَد الصمَّاء التي تحتاج إلى خِبرةٍ مُتعدِّدة التخصُّصات. ولهذا السبب، يعمل كيميائيُّو الكيمياء الخضراء جنبًا إلى جنبٍ مع علماء الصحة البيئية في سبيل بناء تحالُفٍ يهدُف إلى تحقيقٍ قائم على العِلم لتخليص العالَم من معيقات التنمية.

أنجيلا، أعتقِد أنَّ الأمور سوف تَسير على ما يُرام بالنسبة إلى حضارتنا بفضل الشباب أمثالك. سوف يُشرِف جيلك على تحوُّلٍ في الأبحاث الكيميائية في الجوانب الثلاثة العامَّة التي نُوقِشت أعلاه. وعندما تُصبحين أستاذةً في علم الكيمياء، أعتقِد أنك ستعتبرين أنه من الطبيعي تمامًا تدريس أخلاقيات الاستدامة في فصول الكيمياء. إنَّني على يقينٍ من أنك سوف تُواصِلين التوسُّع في تعليم السُّمية والسُّمية البيئية في مناهج الكيمياء الأساسية

لتأهيل الكيميائيين على نحوٍ أفضل لتصميم حلولٍ فعَّالة مع أخذ صحة الإنسان والبيئة في الاعتبار. وبينما تتوسَّع الكيمياء الخضراء ويلتحِق المزيد من الشباب بها، سيُصبح جيلك هو الأهم في بناء البُعد التكنولوجي للحضارة المستدامة.

خالص التحية

تيري

قراءات إضافية

Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry*: *Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, 1998.

Colborn, T.; Dumanoski, D.; Myers, J. P. *Our Stolen Future*, Penguin Group, New York, 1996. Available at http://www.ourstolenfuture.com.

Collins, T. J. Green chemistry. *In Macmillan Encyclopedia of Chemistry*, Vol. 2, Lagowsky, J. J. (ed.), Simon and Schuster Macmillan, New York, 1997, pp. 691–697. Available at http://www.chem.cmu.edu/groups/collins/.

Collins, T. J. Toward sustainable chemistry. *Science* 2000, *291*, 48–49.

Collins, T. J. Persuasive communication about matters of great urgency: Endocrine disruption. *Environmental Science & Technology* 2008, *42*, 7555–7558.

Collins, T. J.; Walter, C. Little green molecules. *Scientific American* 2006, *294*, 82–90.

Collins, T. J.; Khetan, S. K.; Ryabov, A. D. Iron-TAML catalysts in green oxidation processes based on hydrogen peroxide. In *Handbook of Green Chemistry*, Anastas, P. T.; Crabtree, R. H. (eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH and KgaA, Weinheim, 2009.

Grossman, E. *Chasing Molecules: Poisonous Products, Human Health and the Promise of Green Chemistry*, Island Press, Washington, DC, 2009.

Jonas, H. *The Imperative of Responsibility: In Search of an Ethics for the technological Age*, University of Chicago Press, Chicago, 1984.

Markowitz, G.; Rosner, D. *Deceit and Denial: The Deadly Politics of Industrial Pollution*, University of California Press, Berkeley, CA and Los Angeles, 2002.

الجزء الثاني

الكيمياء وعلوم الحياة

الفصل السادس

التفكير بطريقة الإنزيم

جوديث بي كلينمان
جامعة كاليفورنيا، بيركلي

حصلت جوديث كلينمان على الدكتوراه في الكيمياء من جامعة بنسلفانيا في عام ١٩٦٦. كانت زميلة أبحاث ما بَعدَ الدكتوراه في معهد وايزمان للعلوم في إسرائيل في الفترة من عام ١٩٦٦ إلى عام ١٩٦٧. وفي عام ١٩٦٨، عادت كلينمان إلى فيلاديلفيا لتقضي ١٠ سنوات في معهد أبحاث السرطان في فيلادلفيا، أولًا كباحث ما بعد الدكتوراه وفيما بعدُ كعضو هيئة بحثية. في عام ١٩٧٨، انتقلت إلى جامعة كاليفورنيا في بيركلي حيث تشغَل حاليًّا منصِب أستاذ الكيمياء والبيولوجيا الجُزيئية والخلوية.

عزيزتي أنجيلا

منذُ بِضعة أسابيع، أعددتُ وأختي غداءً لمجموعةٍ من النِّسوة كُنَّا قد تخرَّجنا معهن من المدرسة الثانوية منذ ٥٠ عامًا (!). تجمَّعنا من كلِّ أرجاء الولايات المتحدة؛ كاليفورنيا، واشنطن العاصمة، نيويورك، نيوجيرسي وبنسلفانيا؛ لتبادُل الآراء ولُمجرَّد الاستمتاع برفقة بعضنا بعضًا. كنتُ العالِمة الوحيدة في المجموعة؛ وهو مَوقِف أنا على يقينٍ من أنه سوف يُصبِح مُختلفًا في عام ٢٠٥٦. شيء واحد شعرْنا به جميعًا هو شُعورنا بالارتياح بصُحبة بعضنا بعضًا، ذهب التوتُّر والمنافسة التي كانت بيننا منذ أعوام كثيرة. لقد أصبَحْنا ما نحن عليه …

عندما تبدأ رحلتكِ في الحياة، ربما تجِدين نفسكِ أمام عددٍ ضخمٍ من القرارات. أمَلي أن تجدي عددًا من المُعلِّمين المُتحمِّسين والواسِعي المعرفة الذين يَزيدونكِ بلحظةِ «وجدتُها!» التي يُصبِح فيها مسار مُستقبلك المِهني واضحًا. حدَث هذا معي عندما كنتُ في المدرسة الثانوية عندما أقنعَني مُعلِّم كيمياء مُتميِّز بالتحويل من تَخصُّص الأدب الفرنسي إلى تخصُّص الكيمياء. نقطة تحوُّل ثانية حدثت في جامعة بنسلفانيا عندما كنتُ طالبةً جامعيةً كانت لديَّ الفُرصة لأعمل أخصائية بأحد المُختبرات بمُؤسَّسة جونسون، وهي مركز ذو شُهرة عالمية لأبحاث الكيمياء الحيوية والفيزياء الحيوية. هذه الخبرة أشعلتْ لديَّ رغبةً طويلةَ الأمَدِ في أن أفهم الأحياء استنادًا إلى مبادئ الكيمياء. في النهاية، كنتُ محظوظةً بأن حصلتُ على وظيفةٍ بعد الدكتوراه مع إروين روز (الحائز على جائزة نوبل في الكيمياء عام ٢٠٠٤) في معهد أبحاث السرطان. وكانت هذه تُعدُّ انطلاقة رحلتي نحو «كيف تُفكِّر بطريقة الإنزيم».

(١) الإنزيمات: عوامل حفَّازة لتحويل الجُزيئات بمقاييس زمنية سريعة على نحوٍ يُثير الدهشة

الإنزيمات موجودة في كلِّ مكان، وتعمل بلا توقُّفٍ على مدار الساعة داخل جميع الخلايا الحية. وإذا التقطتِ عُبوةَ مُنظِّفات، فالأرجح أنكِ ستجِدين إنزيمًا قد أُضيف ليُساعد في تحليل بُقَع الشحم على فُستانك الأبيض المُفضَّل. إذا كنتِ تلبَسين عدسات لاصقة، كما أفعل، فربُّما يحتوي محلول التنظيف على إنزيمٍ يعمل على التحليل المائي للبروتين المُترسِّب. والإنزيمات التجارية أخذتْ طريقها إلى المواد الخام لتُساعد حيوانات المزرعة في هضم طعامها. يبدو أنَّ الاستخدامات المُحتمَلة للإنزيمات لا نهاية لها، ولا يُقيِّدُها سوى مدى اتِّساع حيلة عالِم الأبحاث ومِقدار فضول وتحمُّس رائد الأعمال. مثلما أوضح العامِلون في مجال الصناعات الدوائية لعقودٍ كثيرة، غالبًا ما تكون الإنزيمات هي الهدف الأول في تصميم دواء.

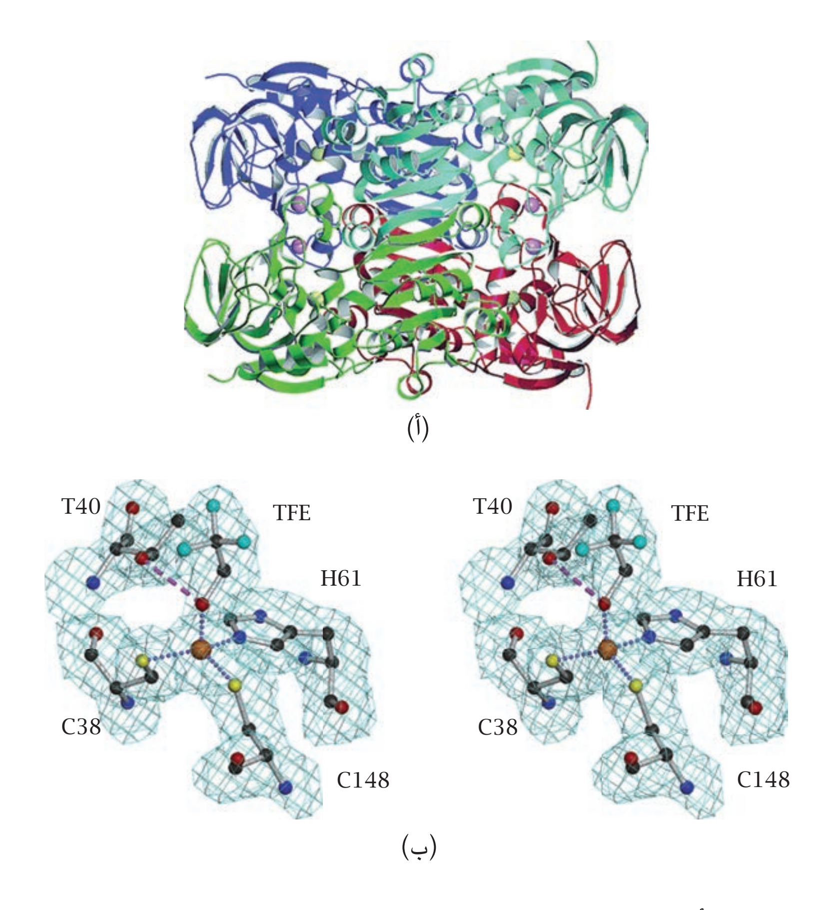
الملمح الأكثر تأثيرًا للإنزيمات أنها عواملُ حفَّازة انتقائية للغاية؛ إذ تسمَح بحدوث تفاعُلات في بِضعة ملِّي ثوانٍ قد تستغرِق في المُعتاد سنين عند غيابها. الحدُّ الأقصى لمدى تعجيل الإنزيم لتفاعُلٍ مُعيَّن يُقدَّر بنحو 10^{20}، وهي نفس القيمة الأسية لعدد النجوم القابِلة للرَّصد في الكون! أثارتِ الطريقة التي تستطيع بها الإنزيمات تحقيق هذه المُعدَّلات

السريعة في تحفيز التفاعُلات اهتمامَ الباحثين لأكثر من نِصف قرن. الهدَف هو أن نُصبِح قادرين على فَهم ملامح قُدرة الإنزيمات على لَعِب دَور العامل الحفَّاز بحيث نتمكَّن من تصميم عاملٍ حفَّاز مُعتمِد على البروتين من الأساس. رغم المجهود الكبير، لا يزال هذا الهدف يُراوِغ الباحثين.

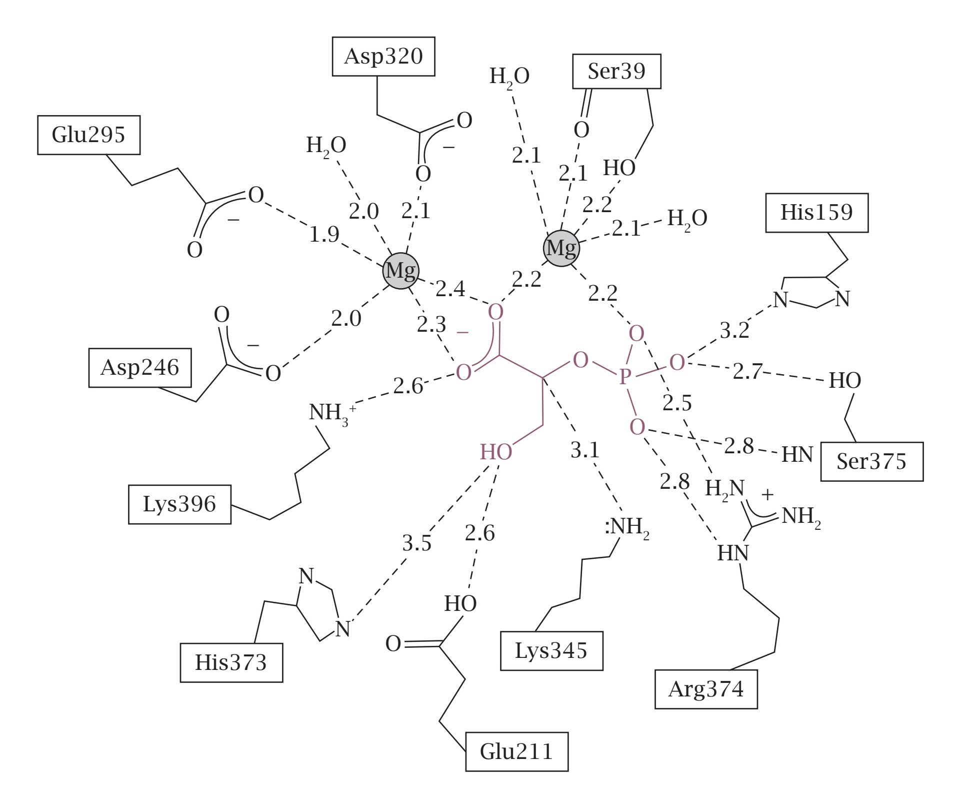
لِنُلقِ نظرةً على أحد الإنزيمات من منظورَين؛ أحدُهما منظور كُلِّي والآخر منظور مُقرب للموقع النَّشِط. رغم اكتشاف النشاط الحفزي البيولوجي لدى بوليمرات الأحماض النووية، فإن مُعظم الإنزيمات هي بوليمرات بروتينية لأحماضٍ أمينية ترتبِط معًا لتكوِّن جُزيئات كبيرة جدًّا بأوزانٍ جُزيئية في نطاقٍ يتراوَح بين ١٠٠٠٠–١٠٠٠٠٠ دالتون. ورغم وجود تركيبات مُتمايزة داخل البروتين، فإن التركيب الكلِّي ربما يبدو عشوائيًّا للغاية، ويكون أشبهَ بِكُرة. ما تُشاهدينه في شكل ٦-١أ يُوصف في حقيقة الأمر بأنه بروتين «كروي». تركيب يُطلَب منه هذا الكم الهائل من العمل يُمكن أن يبدو غير مُنتظِم لهذه الدرجة، وهو أمرٌ يُثير الدهشة. ربما يَدفعُنا هذا إلى الاعتقاد (الصحيح) بأن الشكل غير المُنتظِم قد يلعبُ دورًا في الوظيفة.

وعلى عكس تَمدُّد البروتين بأكمله، فإن منطقة الموقع النَّشِط التي تربِط المادة الأساس وتُحفِّز تحويلها إلى ناتجٍ تُمثِّل جُزءًا صغيرًا جدًّا من البروتين الكلي (شكل ٦-١ب). انصبَّ كثيرٌ من الجهود التي بُذلت أثناء القرن العشرين على تَمكيننا من وضْع تصوُّرٍ ثلاثي الأبعاد للبروتينات؛ ومن ثَمَّ تمكيننا من التعرُّف على البقايا التي تتفاعل مع المادة الأساس الرابطة في الموقع النَّشِط. هذه الأنشطة قادتْ إلى التعرُّف على أدوارٍ إضافية لعواملَ مساعدةٍ صغيرة عضوية وغير عضوية تكون بمنزلة المُكوِّن الرئيسي لحبَّةِ فيتامين واحدة تتناولها كلَّ يوم. هذه العوامل المساعدة تتَّحِد عند الموقع النَّشِط للإنزيم أو بالقُرب منه، وهذا الإنزيم يعمل جنبًا إلى جنبٍ مع سلاسلَ جانبيةٍ بروتينية عديدة على تفعيل عملية التحفيز. في الحقيقة، يُمكِننا حاليًّا، بِفضل هذه الدراسات، أن نكتُب مُخطَّطَ تفاعُلٍ يصِف مسار تكوين وكسْر الرَّوابط داخلَ عددٍ كبير من فئات الإنزيمات. مع ذلك، يجب أن تُلاحِظي أن هذا المستوى من الفَهم مُختلِف تمامًا عن قُدرتنا على أن نفهَم ونُحدِّد الأصول الدقيقة لتسارُع المُعدَّل الحفزي.

أحد الملامِح التي اتَّضَحت بدرجةٍ كبيرة من فحص تركيب إنزيم في وجود المادة الأساس (أو مادة مُشابِهة للمادة الأساس لا يُمكنها أن تتفاعل) يتمثَّل في هذا العدد الضخم من التفاعُلات التي يُمكن أن تحدُث بين البروتين واللجين المُرتبِط (شكل ٦-٢). في



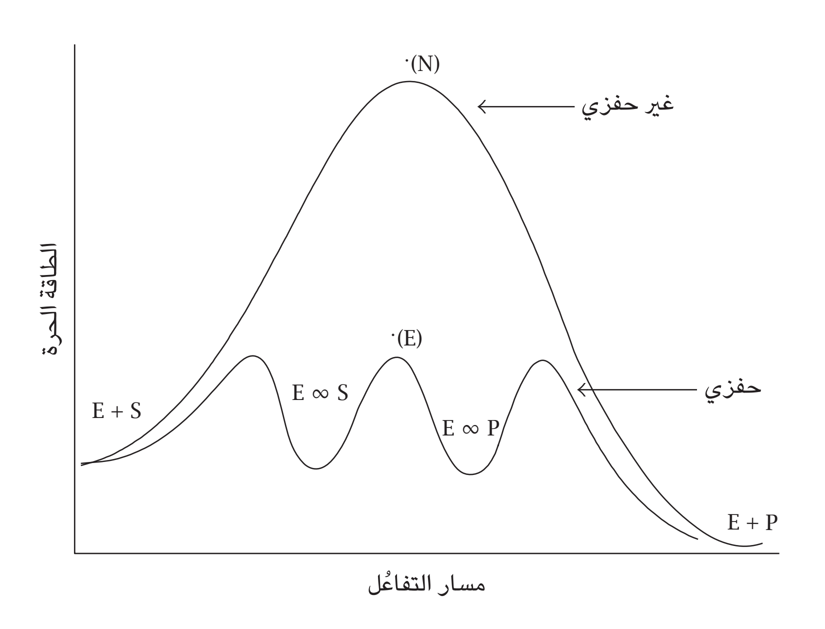
شكل ٦-١: (أ) تمثيل شريطي لإنزيم ديهيدروجينيز (النازع للهيدروجين) كحول ثيرموفايل (أليف الحرارة)، يُصوِّر ترتيب أربع وحدات فرعية والحجم الكُلِّي للجُزيء بالنسبة إلى ذرَّات الزنك المُرتبِطة المُبيَّنة في صورة كُرات صُلبة. (ب) موقع الزنك الحفزي لإنزيم ديهيدروجينيز كحول ثيرموفايل ذرَّة الزنك الحفزية تُوجَد في تنسيق مُشوَّه رُباعي الأوجه بواسطة ذرَّات غير مُتجانِسة لسلسلة جانبية من بقايا Cys^{38}، His^{61}، Cys^{148}. ثلاثي فلوروإيثانول هو نظير مُستقر (غير مُتفاعِل) للمادة الأساس الإنزيمية. (المصدر: ملخَّص بحثي بعنوان: «التركيب البلوري وتبادل ذرتَي الهيدروجين والديوتريوم على الأميد في المركبات الثنائية لنازعة هيدروجين الكحول (الكحول ديهيدروجينيز) المأخوذة من العصوية الدهنية الأليفة الحرارة: آراءٌ حول الثبات الحراري وارتباط العوامل المترافقة»، بقلم كلٍّ من سي سيكاريلي؛ زي-إكس ليانج؛ إم ستيكلر؛ جي برينا؛ بي إم جولدستاين؛ جيه بي كلينمان؛ بي جيه بانسون. الكيمياء الحيوية ٢٠٠٤، ٤٣، ٥٢٦٦.)



شكل ٦-٢: تركيب الموقع النشط لإنزيم «إينوليز» يُبيِّن المادة الأساس المُرتبِطة وجميع التجاذبات بين المادة الأساس والبقايا في الموقع النشط للبروتين. (المصدر: «آليات التفاعل الإنزيمي» بقلم كلٍّ من فري، بي إيه؛ وهجمان، إيه دي، أوكسفورد يونيفرستي برس، أكسفورد، المملكة المتحدة، ٢٠٠٧.)

بعض الأحيان، تكشف تركيبات الأشعَّة السينية عن وجود ما يصِل إلى ٢٠ تفاعُلًا مُتمايزًا ومُحدَّدَ الاتجاه، ربما تشتمِل على روابط هيدروجينية وجسور ملحيَّة وتفاعُلات التراصِّ المُشتمِلة على الرابطة باي وغير ذلك. في هذا السِّياق، لنتأمَّل فرضيةَ كيفيَّة عمل الإنزيمات التي نُشِرَت بواسطة لينوس باولنج الحائز على جائزة نوبل. افترض باولنج أن تفاعُلات الموقع النَّشِط الأقوى بين إنزيم والمُعقَّد النشط للمادة الأساس، مُقارنة بالمادة الأساس

نفسها، يُمكن أن تكون مصدرَ الحفز الإنزيمي. وكما يُوضح شكل ٦-٣، يعمل الارتباط التفضيلي المُحكم لمُعقَّدٍ نشِط على خفْضِ ارتفاع حاجِز التفاعُل الذي يَفصِل المادة المُتفاعِلة عن الناتج. وبما أنَّ ارتِفاع حاجز التفاعُل يُحدِّد المُعدَّل الذي يَتمُّ به التفاعل، أدخل هذا المفهوم وسيلةً بسيطة لشرح التَّسارُعات الضخمة للمُعدَّل التي تُسبِّبها الإنزيمات.



شكل ٦-٣: تمثيل بياني لمسار التفاعُل يُبيِّن انخفاض الحاجز بالنسبة إلى خطوة التحوُّل الكيميائي (المحدِّدة ‡) للتفاعُل اللاإنزيمي (N)‡ مُقابل التفاعُل الإنزيمي (E)‡.

مارستْ فرضية باولنج تأثيرَها لعقودٍ عديدة، مُكوِّنةً أساسًا لدراساتٍ نظرية وعملية للإنزيمات. في الحقيقة، إذا التقطتِ كتابكِ الجامعيَّ في الكيمياء الحيوية، ستجدين أن فرضية باولنج جرى وصفُها في الفصل الذي يناقِش وظائفَ الإنزيمات. ومع ذلك، فقد بدأ علماء كثيرون يتشكَّكون في هذه الصورة المُبسَّطة خلال العَقد الماضي. تُوجَد صُور كثيرة للمواقع النشِطة للإنزيمات مُتاحة من تركيباتٍ مُودَعة في بنوك بيانات تركيب البروتين. عندما نفحص هذه الصُّوَر الساكِنة بعناية، نبدأ في التساؤل إن كانت التغيُّرات

في الشُّحنة وأطوال الروابط التي تحدُث في المادة الأساس بينما تجتاز تحوُّلها إلى ناتجٍ يُمكِن أن تكون أصل الربط التفاضُلي بين المادة الأساس ومُعقَّدها النَّشِط لتصِل إلى ١٠^٢٠ ضعفًا. تجريبيًّا، باستخدام التركيبات الثلاثية الأبعاد المعروفة للبروتينات، جنبًا إلى جنبٍ مع أدوات البيولوجيا الجُزيئية، تمكَّن باحثون من تعديل السلسلة الجانبية لسلسلةٍ جانبية لحامضٍ أميني مُنفرد بعيدًا عن موقع الإنزيم النشط. عند قياسِ قُدرةِ مثل هذا البروتين المُعدَّل من أجل تحفيز تفاعُله، يُمكن أن تحدُث تخفيضات درامية جدًّا في مُعدَّل الحفز، بالرغم من الحقيقة القائلة بأن التَّركيب الكامل للبروتين ربما يظهَر دون أدنى تغيير. تجارِبُ من هذا النوع تدلُّ على أنَّ تغيُّرات ثانوية في تسلسُل البروتين الذي لا يُعدِّل التركيب الثلاثي الأبعاد للبروتين، يُمكن أن يلعب دورًا حيويًّا في عملية الحَفْز. حقيقة، هذه الخاصيَّة للإنزيمات ربما جرى استنباطُها من أمثلةٍ عديدة لأمراضٍ مُشفَّرة وراثيًّا، عندما يرسُم الباحثون خريطةً لطفرات نُقطية ناشئة تلقائيًّا على تركيبٍ ثلاثي الأبعاد لِمثل هذه الإنزيمات، غالبًا ما تحدُث التغيُّرات في أنحاء المكان وبعيدًا جدًّا من الموقِع النَّشِط. وفي حين أن بعض هذه التغيُّرات يُمكن أن تُغيِّر ثبات البروتين، فإنَّ تغيُّرات أخرى تؤثِّر على ما يبدو تأثيرًا مُباشرًا على كيمياء الجانب النَّشِط.

أحد الجوانب المُهمة لفرضية باولنج، أنها فُسِّرت تاريخيًّا (حرفيًّا جدًّا) في سياق نماذج ساكنة لجوانب الإنزيم النَّشِطة المُشتقَّة من عِلم بلُّورات الأشعة السينية، لكن جُزيئات البروتين الكبيرة ليستْ ساكِنة على الإطلاق في المحلول وبدلًا من ذلك فإنها تؤدي مجموعةً كبيرة من الحركات التي تحدُث خلال فيمتو ثوانٍ إلى ثوانٍ. نُشير إلى هذه الحركات باسم «ديناميكية البروتين» ويَعتقِد الباحثون حاليًّا أن الفَهم الكامل للحفز الإنزيمي يجِب أن يشمل الديناميكية داخل العمود الفقري للبروتين والسلاسل الجانبية. يُوجَد عدَدٌ من الأدوات الطَّيفية التي يُمكن استخدامها في قِياس الحركات الديناميكية داخل البروتين والتي تشمل مِطيافية الفلورة والأشعة تحت الحمراء والرَّنين النووي المغناطيسي. إنَّني على يقينٍ من أنكِ تعلَّمتِ بعض هذه الطُّرق في الدروس التمهيدية، ربما دون أن تُدركي أنها يُمكن أن تُطبَّق على جُزيئاتٍ لها حجم البروتينات. كذلك ابتكر الكيميائيون النظريُّون طُرقًا حسابيةً لفحص الحركات داخل البروتينات، والتي يُشار إليها بمُحاكاة الديناميكية الجُزيئية، رغم أن النِّطاق الزَّمني لهذه الحسابات كان مُحدَّدًا

بالنانو ثانية في الأساس، فإنه يُمكن الآن بسْط الطُّرق بحيث تُصبِح أنظمةً أطولَ زمنًا وأكثرَ مُلاءمة على المستوى الحفزي.

بعدَ سنواتٍ كثيرة جدًّا من العمل، ثَمَّة أدوات كثيرة متاحة الآن، سواء من أجْل قياس ومُحاكاة ديناميكية البروتينات وأيضًا من أجْل توصيف المُعدَّلات والآليات لتفاعُلات مُحفَّزة إنزيميًّا. ولكن لا يَزالُ يَغيب عَنَّا جُزء ضروري من اللُّغز: «مجموعة القواعد» التي سوف تَسمح لنا بربْط هرَمِيَّةِ الحركات التي تحدُث خِلال بروتين بفعاليته الحَفزية. هذا التَّحدِّي يبقى في مُقدِّمة الموضوعات الجديدة بالبحث في البيولوجيا الكيميائية، خاصَّةً، بهدفِ تَشكيل عاملٍ حفَّازٍ إنزيميٍّ جديدٍ من الأساس. فيما يلي اقتباس من زاك ناجل أحد طُلَّاب الدراسات العُليا في مُختبري: «بينما أتقَنَتِ الحضارة في السابق أدواتِ تصميم وتشييد مبنى المُقاطعة الملكية وجِسر البوابة الذهبية، ما زِلنا نَعجز عن تحقيق النجاح في هندسة بُروتين جديد يكون قابلًا لأن يُنتِج تَسارُعات المُعدَّل الضخم للبروتينات الأصلية.» مع مُساهمات من جيل الباحثين القادِم مثل زاك وأنتَ، ربما يتحقَّق هذا الهدف الأخير في النهاية.

(٢) تنفُّس هذا الأكسجين اللَّذيذ

لستُ مُتأكِّدة من لياقتي كعدَّاءة؛ اعتدتُ العَدْوَ عندما كنتُ أصغَرَ سِنًّا. هدَفي الآن أن أُمارِس رياضة المَشْي لمسافةٍ طويلة عندما يُتاحُ لي الوقت في الصباح. نتيجةً لذلك، أقضي وقتًا أقلَّ في استنشاق الأكسجين بِشدَّةٍ وبسرعة، ووقتًا أكبرَ في تأمُّل جمال التِّلالِ بجانب مَنزلي. بالطبع، أحد الشواغِل الكبيرة هذه الأيام هو تغيُّر المناخ وتأثيرنا على البيئة. شيءٌ واحدٌ قلَّما يُفكِّر الناس فيه هو أن البشر (بالإضافة إلى الكائنات العديدة الخلايا) يعملون كآلاتِ احتراقٍ صغيرة، لأكسدة المواد الغذائية الكربونية المُختزلة إلى ثاني أكسيد الكربون والماء.

لم تكُن الحياة على كوكب الأرض دائمًا على هذا النحو؛ حيث كان الغلاف الجوِّي مُكوَّنًا من غازاتٍ مثل الميثان والهيدروجين وثاني أكسيد الكربون. أحد أهمِّ الأحداث البارِزة التي حدثتْ في تاريخ الأرض ظهورُ وتطوُّر كائنات تخليق ضوئي قادرة على استخدام طاقة الشمس في أكسدة الماء إلى جُزيء الأكسجين بينما تأسِر الإلكترونات المُحرَّرة لتَختزِل ثاني أُكسيد الكربون إلى جُزيئات توافُقيَّة حيوية. على مدى عدَّة ملياراتٍ من

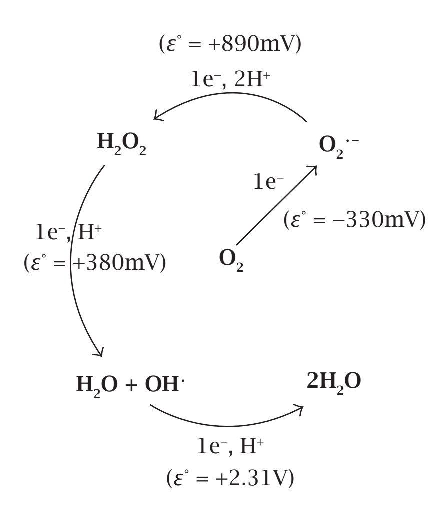
السنين، هذه الكائنات المُخلَّقة ضوئيًّا عاشتْ جنبًا إلى جنبٍ مع كائناتٍ لا هوائية وحيدة الخلية التي ازدهرتْ في غياب الأكسجين. المُدَّة الزمنية للكائنات الهوائية على الأرض في الواقِع قصيرة جدًّا (نسبيًّا)، بما يتوافَقُ مع بداية انفجار أكسدة كبير بدأ منذ نحو ٥٠٠ مليون سنة. كان ذلك الحدث هو المتسبب في زيادة مستوى الأكسجين في البيئة إلى نسبته الحالية التي تبلغ ٢٠٪، وسمح بتطوُّر كائنات مُعقَّدة عديدة الخلية.

لماذا يُمثِّل الأكسجين هذا المُكوِّن المُهمَّ في تطوُّر أشكال الحياة المُعقَّدة؟ خصيصة أساسية من خصائص الأكسجين تتمثَّل في الطاقة الضخمة التي تنطلِق عند اختزال أربعة إلكترونات أكسجين إلى الماء، $E^{\circ} \cong 1V$ و$\Delta G^{\circ} \cong -23\text{kcal/mol}$. ومع ذلك، تستطيع الكائنات الهوائية العَيش جيدًا في جوٍّ يحتوي على أكسجين. هذا يرجِع إلى أن الحالة المِغزليَّة السائدة للأكسجين هي حالة أرضية ثلاثية، بينما مُعظَم الجُزيئات العضوية لها حالة أرضية أُحادية؛ أي إنَّ تفاعُلاتها المُباشرة تكون عملية ممنوعة مِغزليًّا. أما إذا كان الشكل السائد لجُزيء الأكسجين في الغلاف الجوي في حالةٍ أرضية أُحادية، فإنَّ جُزيء الأكسجين سيخضع لتفاعُلات انفجارية مع أشكال الحياة القائمة على الكربون. يتبيَّن أنَّ خاصية تعريف حالة الأكسجين الثلاثية الأرضية هي خموله الحَرَكي مُقترِنًا بالطاقة الضخمة المُحرَّرة عند اختزاله إلى الماء.

كيف تعلَّمَتِ الأنظمةُ البيولوجية هذا السلوكَ الثُّنائي التفرُّع للأكسجين؟ مرَّةً أخرى، تلعَب الإنزيمات دَور المُنقِذ، بقُدرتِها على الإدارة المُتزامِنة للتفاعُليَّة البطيئة لجُزيء الأكسجين وانفجارِه الديناميكي الحراري المُحتمَل. مِفتاح نجاح هذه الإنزيمات هو حفْزُها لإضافةٍ تدريجيةٍ محكومة للإلكترونات إلى جُزيء الأكسجين، طبقًا إلى دَورة شكل ٦-٤. من وجهة نظر حَفْزية، يَخلُق المسار في شكل ٦-٤ وَسائطَ مُشتقَّة من جُزيء الأكسجين وتملك نفس الحالة المِغزلِيَّة كالمادَّة الأساس التي تؤدي الأكسدة بما يَسمَحُ للتفاعُل أن يحدُث على نطاقاتٍ زمنية مُتوافِقة مع الحياة. لكي نُجري هذا النوع من الاختزال التدريجي، غالبًا ما تُشكِّل الإنزيمات أزواجًا مع أنواعٍ خاصة من عوامل مُساعِدة غير عضوية و/أو عضوية صغيرة.

لو استغرقْتِ دقيقة، يا أنجيلا، في فحص الوسائط المُختزلة جُزئيًّا (شكل ٦-٤) التي تقَع بين جُزيء الأكسجين والماء، فربما سيُثير دهشتَك رؤيةُ صنوفٍ تُعتَبر عادة سامَّة للخلية خاصةً أيون الأكسيد الفائق ($O_2^{\bullet -}$) وشق الهيدروكسيل ($HO^{\bullet}$). إذا تَعيَّن على إنزيمٍ ما توليدُ هذه الصنوف لكي يَستخدِم مُحتوى الطاقة المُخزَّن داخل جُزيء

الأكسجين، فكيف يتمكَّن من تفادي ضَرَرٍ بالغ يلحَق به أو بالْمُكوِّنات الأُخرى للخلية؟ إحدى الخُطط هي أن يستفيد من أيون فلز يُمكن أن ينقُل إلكترونات إلى جُزيء الأكسجين ويربط/يُقيِّد كذلك وسيط جُزيء الأكسجين الْمُختزَل الناتج. هذا موضوع عام جدًّا ضِمن الإنزيمات الفلزية الْمُحتوية على أيون فلزي واحد، وأيونات فلزية عديدة أو أيون فلز مُتراكِب مع عاملٍ عضوي مساعد.



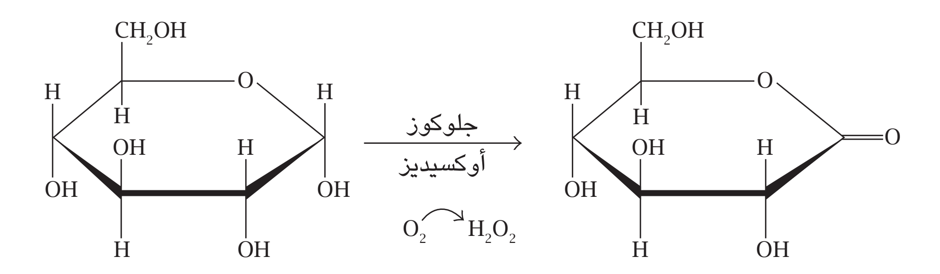
شكل ٦-٤: دورة تفاعُلية لجُزيء الأكسجين تُبيِّن الوسائط الْمُشتقَّة من إضافةٍ تدريجية لإلكترونات وبروتونات مع جهود الاختزال والأكسدة لهذه الخطوات. جهد سالِب يعني أنها مُتَّجِهة لأعلى، وجُهد مُوجَب يعني أنها مُتَّجِهة لأسفل. (المصدر: كلينمان (٢٠٠٧).)

أحد أكثر إنزيمات الفِئة الأخيرة خضوعًا للدراسة المكثفة هو السيتوكروم P_{450}، وهو إنزيم مُهمٌّ في تخليص الجسم من الأدوية والْمُركَّبات الغريبة (يُشار إليها باسم الدُّخلاء الحيويين) من الجسم. يحتوي السيتوكروم P_{450}s على مُعقَّد هيم-حديد يُشبِه العامِلَ المساعد في الهيموجلوبين الذي ينقُل الأكسجين في الدم (شكل ٦-٥). ثمة فارقٌ مُهمٌّ بين السيتوكروم P_{450} والهيموجلوبين هو طبيعة سلسلة الحامض الأميني الجانبية التي تُثبِّتُ العامل المساعد في موقع الإنزيم النشط: السيستين في السيتوكروم P_{450} مُقابِل الهستدين

في الهيموجلوبين. هذا التغيُّر البسيط نسبيًّا يجعل من المُمكن لكلٍّ من الحديد والهيم في السيتوكروم P_{450} منْح ما مجمُوعُه ثلاثة إلكترونات إلى جُزيء الأكسجين (مع إلكترون رابع يأتي من مصدرٍ خارجي). بهذه الطريقة، عرف السيتوكروم P_{450} كيفية إعطاء الإلكترونات الأربعة المطلوبة عادةً من أجل الاختزال الكامل لجُزيء الأكسجين إلى ماء ليُولِّد، عوضًا عن ذلك، أصنافًا عالية النشاط ولكن معزولة لدَيها القُدرة على أكسدة مُعظَم المُركَّبات الهيدروكربونية.

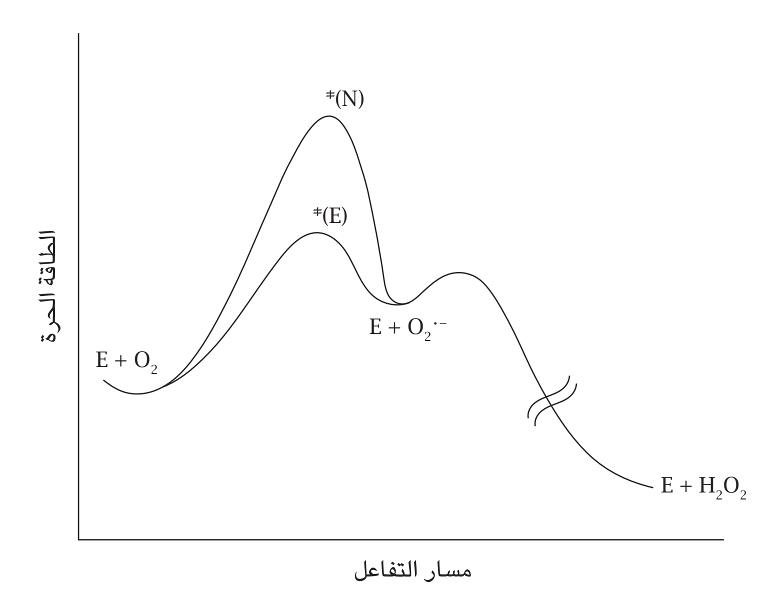
شكل ٦-٥: صورة ثُنائية الأبعاد لرباعي البيرول عند الموقع النشط للبروتين ناقل الأكسجين، وهو الهيموجلوبين. يُوجَد ست روابط مع الحديد: أربع منها مصدرها رُباعي البيرول، واثنتان من اللجين الإضافي، واحدة أعلى مُستوى الورقة والأخرى أسفلها. (المصدر: كتاب «مبادئ لينينجر في الكيمياء الحيوية» بقلم نيلسون دي إل وكوكس إم إم، الطبعة الخامسة.)

في المُقابل، يظهَر أنَّ استخدام جُزيء الأكسجين يُصبِح مُلِحًّا عندما يفتقِد الإنزيم أيَّ وسيلةٍ من أجل التثبيت الآمِن للوسائط المُختزلة التي تنشأ من جُزيء الأكسجين. الجلوكوز أوكسيديز، إنزيم خضع للدراسة المُكثفة ويَستخدِم عاملًا عضويًّا مساعدًا (فلافين) ليُحفِّز



شكل ٦-٦: تفاعُل يتمُّ باستخدام إنزيم جلوكوز أوكسيديز كعاملٍ حفَّاز يتحوَّل فيه الجلوكوز إلى جلوكونو لاكتون ويتحوَّل جُزيء الأكسجين إلى بيروكسيد الهيدروجين.

أكسدة الجلوكوز إلى جلوكونو لاكتون إضافةً إلى اختزال جُزيء الأكسجين إلى بيروكسيد الهيدروجين. يُقدِّم هذا الإنزيم رؤيةً كاشفة عن هذه المشكلة المؤرِّقة (شكل ٦-٦). إنزيم الجلوكوز أوكسيديز له الكثير من التطبيقات العملية. كمثالٍ لذلك يُستخدَم هذا الإنزيم كمُستشعِرٍ حيوي يضبِط مُستويات الجلوكوز في الدم، ممَّا يجعله هدفًا جذَّابًا للدراسة المُكثَّفة. أثناء تفاعُله الحَفْزي، يَستقبِل فلافين الجلوكوز أوكسيديز أولًا إلكترونين من مادة الجلوكوز وبعد ذلك يُسلِّمهُما واحدًا واحدًا إلى جُزيء الأكسجين من أجل تكوين وسيط أيون الأكسيد الفائق. ويُعدُّ الأكسيد الفائق من العوامل المُختزَلة القوية بالفعل، ولدَيه مَيل عالٍ للتَّخلِّي عن إلكترونه. من بين الطُّرق التي يُمكِن أن يَستخدمها الإنزيم لتسهيل تفاعُله أن يعمل على تثبيت وسيط الأكسيد الفائق. مع ذلك، ربما يؤدي هذا إلى تراكُم وسيط مُدمِّر مُحتمَل عند موقع الإنزيم. عندما دُرِسَت خواصُّ تفاعُل جُزيء الأكسجين مع إنزيم الجلوكوز أوكسيديز، وُجِدَ أن سلسلةً جانبية مُنفردة ومُوجَبة الشحنة من حامض أميني بالقُرب من العامل المساعد فلافين لعِبَتْ دورًا أساسيًّا في عملية الحفْز. الأكثر أهميةً من ذلك أن الإنزيم عرَف كيف يَستخدم هذه الشحنة النقطية ليرفَع مُعدَّل تكوُّن الأكسيد الفائق دون تعديل ثَباته. المنْح السريع للإلكترون الثاني من أجل إنتاج بيروكسيد الهيدروجين يضمَن أن يكون عُمر الإنزيم المُرتبِط مع البيروكسيد قصيرًا جدًّا. هذا المسار يُمكن شرْحُه ببساطة باستخدام رسم بياني للطاقة الحُرَّة (شكل ٦-٧) الذي يشرح التأثير الخاص للجلوكوز أوكسيديز على الحاجز الحركي لتفاعُلية جُزيء الأكسجين.



شكل ٦-٧: تمثيل بياني للطاقة الحُرَّة يُبين كيف يُمكن لإنزيمٍ ما أن يخفض حاجز اختزال الأكسجين بدون تغيير طاقة وسيط الأكسجين المُختزل. الحالة الانتقالية اللاإنزيمية هي (N)‡، بينما حالة الانتقال الإنزيمي هي (E)‡.

(٣) وداعًا إلى أن نلتقي

حسنًا، أنجيلا، أتمنَّى أن أكون قد أقنعتُكِ أن الإنزيمات هي بعض الجُزيئات الأكثر إذهالًا على ظهْر الكوكب. فهي لم تتطوَّر فحسب إلى عواملَ حفَّازة قوية على نحوٍ مُدهش بمُعدَّلات تفاعُل عالية يمكن أن تصِل إلى ١٠^٢٠ أضعاف مُعدَّلات تفاعل مُشابه في محلول، ولكن تمكَّنتْ أيضًا من توفير الأساس الضروري لوجود حياة مُعقَّدة في بيئةٍ غازية أكسجينية سامَّة مُحتمَلة. المُستقبَل يحمِل الكثير من التشويق، مع إمكانية تصميم عوامل حفَّازة إنزيمية جديدة، وابتكار موادَّ جديدة تكون هجينًا من جُزيئات بيولوجية ومُخلَّقة، واستغلال إنزيمات من أجل تقليل انبعاثات الكربون، ومساعدتنا في مُواجَهة مشكلة الاحتباس الحراري المُتصاعِد. أتمنَّى أن أكون قد نجحتُ في إثارة اهتمامك. إذا أخذتِ رحلة

قصيرة إلى كاليفورنيا الشمالية يُمكنكِ زيارتنا، وسوف أصحَبُك في جولةٍ في المُختبَر، كما سأُعرِّفك بطلَّاب الدراسات العُليا وزُملاء ما بعد الدكتوراه الذين يعملون جاهِدين لجعْلِ هذا المستقبل يَصير واقعًا ملموسًا.

خالص التقدير
جوديث

قراءات إضافية

Klinman, J. P. How do enzymes activate oxygen without inactivating themselves? *Accounts of Chemical Research* 2007, *40*, 325–333.

Nagel, Z.; Klinman, J. P. Tunneling and dynamics in enzymatic hydride transfer. *Chemical Reviews* 2006, *106*, 3095–3118.

الفصل السابع

استشعار الأكسجين

ماري-ألدا جيلز-جونزاليس
المركز الطبي التابع لجامعة جنوب غرب تكساس في دالاس

وُلدت د. جيلز جونزاليس في مدينة جيريمي في هاييتي. حصلت على درجة بكالوريوس علوم في الكيمياء الحيوية من جامعة ولاية نيويورك في ستوني بروك ودرجة الدكتوراه في الكيمياء الحيوية تحت إشراف د. جوبند خورانا في معهد ماساتشوستش للتكنولوجيا. منذ إتمامِها دراسات ما بعد الدكتوراه مع د. ماكس بيروتس في مُختبر البيولوجيا الجُزيئية التابع لمجلس البحوث الطبية في إنجلترا في ١٩٩٥، أخذت تدير مُختبراتها الخاصة أولًا في جامعة ولاية أوهايو وحاليًّا في المركز الطبي التابع لجامعة جنوب غرب تكساس؛ حيث تدرُس مع زملائها مُستشعِرات الأكسجين البيولوجية.

عزيزتي أنجيلا

إذن أنت لا ترتدين الجوارب غير المتوافِقة أو أربطة الأحذية المفكوكة. تُمشِّطين شعرك، وتبدين جذَّابة في مظهرك بل وحتى تضعين شيئًا من المكياج! وتملكين من التهوُّر ما يجعلك تطمَحين لأن تكوني كيميائية. حسنًا! يبدو أنكِ لستِ ممَّن يضعون حياتهم المهنية في مُقدِّمة أولوياتهم. ليس لديَّ ما أقوله لهؤلاء الذين يُحاولون تجنيدي لمساعدتهم في رسْم خريطةٍ لكل تفصيلة من تفاصيل حياتهم. يصعُب على المرء أن يُصبح «قدوة» (كم أكرَه هذه الكلمة!) عندما تكون حياة العلماء على هذا القدْر البالغ من السرنديبية. أظنُّ أنك ستُصبحين عالمة؛ عالمة شابَّة مُبتدئة. إذا كان الحال كذلك، لا أستطيع أن أدفعك بعيدًا

عن هذا المسار، بالرغم من أنه ليس بالتأكيد لضِعاف القلوب، أبطالي العلميُّون هم جاليلو جاليلي وراشيل كارسون؛ هذا النوع من العلماء الذين فضَّلوا المُلاحظة على فنِّ الكلام في زمانهم ودفعوا من أجل هذا ثمنًا باهظًا. من هُم علماؤك المُفضَّلون؟ أحد أصدقائي، وقد أصبح مشهورًا ومُتقاعدًا في الوقت الحالي، يُخبرني أنَّ أباه الكاهن أقام صلاة خاصَّة لرُوحه قبل السماح له أن يبدأ مشوار الدراسات العُليا. ربما كان أبوه على حق. صديقي هذا مُحنَّك؛ إذ خاض الكثير جدًّا من المعارك العلمية. رغم جوائزه وألقابه الكثيرة، كنتُ على ثقةٍ من أنني أستطيع استثارة غضبهِ بالإتيان على ذِكر عالِم أو أكثر. كان يستفيض في الجدل.

كنتُ أتمنَّى أن أقول إن مظهركِ وخلفيتكِ الاجتماعية لن يكونا على قدْرٍ من الأهمية في مجالٍ جافٍّ وموضوعي مثل الكيمياء. فكيف لا يكونان كذلك؟ العلم مشروع مُجتمعي. إذا كانت أبحاث الكيمياء في الولايات المتحدة يُهيمِن عليها حاليًّا مجموعة سُكانية لا تُشبهكِ بأي حالٍ من الأحوال، فيجِب أن تعتبري هذا دليلًا على خَللٍ ما وإشارةً إلى أنَّ هناك حاجةً ماسة لأشخاصٍ مثلك. هنا تكمُن ميزتك في واقع الأمر. وحيث إنه لم يُخبركِ أحد بالطريقة التي ينبغي أن تسير بها الأمور، ربما تكونين بحاجةٍ فحسب إلى إيجاد طريقةٍ جديدة. أعترِف أنني لستُ مُبرَّأةً تمامًا من مصلحة شخصية في تشجيعك على هذه الخطوة المبدئية. طموحاتي العلمية أكبر بكثيرٍ من اكتساب شُهرة شخصية. أحلُم بأن يأتي الوقتُ الذي يُعترَف فيه، مثلًا، بأن الأمريكيين من أصلٍ أفريقي مُتميزون ومُتفرِّدون بنفس درجة تميُّز وتفرُّد موسيقى الجاز. فكِّري في صوت جوني هارتمان وساكسفون جون كولتزان وهُما يؤدِّيان أغنية «لاش لايف» التي ألَّفها بيلي سترايهورن، وذلك بصُحبة ماكوي تاينر على البيانو، وجيمي جاريسون على البيس جيتار، وإليفن جونز على الطبول. أغمِضي عينَيك واحفَظي هذه الفكرة عن ظهر قلب.

(١) إعادة تعقُّب جُذوري

يُخبرونني بأنَّني نشأتُ مثلكِ فقيرةً، بالرغم من أنَّني لا يُمكنني أن أزعم بأمانةٍ أنني نشأتُ على هذا النحو. صحيح أنني قضيتُ طفولتي في جزيرة هايتي مع أُسرتي المُمتدَّة الكبيرة التي تكدَّست في غرفة أو غرفتَين بمنازل على الطراز المعماري الاستعماري آيلة للسقوط. لكن اعتبار هذا هو الجانب الوحيد الذي له خصوصية في طفولتي من المُمكن

أن يكون إجحافًا للبهجة والسِّحر اللَّذين تَغلغلا في حياتي اليومية، أو للناس الذين نشأتُ بينهم والأجواء التي عايشتُها. كيف يتأتَّى لسائحٍ مارٍّ أو عاملٍ بالصليب الأحمر أن يعلَمَ بالأيام التي قضيناها بالداخل، والاستمتاع بالتَّنميقات الأسلوبية التي يُضيفها الكبار إلى حِكاياتِنا الشعبية الكثيرة، في الوقت الذي كانت تعصِف فيه الأعاصير الغاضبة بأشجار نخيلنا الطويلة؟ كيف يُمكن أن يُوصَف المرء بأنه فقير بينما لم يكُن الثراء المادي محلَّ اهتمامٍ قط؟ نشأتُ لأعرفَ أن أقاربي يُضحُّون يوميًّا من أجل رفاهيتي. إن المزايا التي نعِمتُ بها في ظلِّ هذه الأسرة المُمتدَّة المُحبَّة والحانية تجعلني مَدينة لهم بالكثير. في البداية، اعتقدتُ أن جانبًا من مسئوليتي هو تقديم الدعم المادي لها، ونظرًا لافتقادي العادةَ التي دأبَتْ عليها الطبقة الوسطى في التنشِئة وهي توجيه كلِّ مَوهبةٍ أو قُدرة غريزية لتصير مِهنة، أسقطتُ الكلية تقريبًا من حساباتي، وعندما التحقْتُ بالجامعة بالفِعل، فعلتُ ذلك اعتقادًا مِنِّي أنَّني سأحصل على التدريب الذي أُصبِح به طبيبة. لم يكن ليُصبحَ الدافع وراء هذا أكثرَ تفاهةً من هذا؛ كان الطبيب هو الشخص الذي لدَيه أعلى مُستوًى من التعليم الرَّسمي والفني، وكانوا يَعتبرونني طالبةً موهوبةً يُمكنها «تحقيق الكثير». لم يكن أحد يدري — فضلًا عنِّي — ما هذا الكثير الذي يُمكِنني تحقيقُه وما المكانة التي ينبغي أن أبلُغَها؟ لم يكن مسموحًا لي بأن أصِل إلى تلك المكانة هناك. ففكرة الشرود والبحث عن الذات — التي هي فِكرة عصرية رائجة — لم تكُن خيارًا مُتاحًا. فأفراد عائلتي الذين لم يَحظَوا بمزايا التعليم الرسمي كانوا أذكياء، ورائعين وواسعي الحيلة، وكنتُ مُكلَّفة بالمهمة المُخيفة المُتمثِّلة في تحسينهم (شكل ٧-١). لحُسن الحظ، قدَّمتِ الجامعة شبكةً من الاختيارات التي لا تكاد تنتهي. هناك؛ حيث أصبح عدم امتلاكي وجهةً مُحدَّدة ميزةً بالنسبة إليَّ. وقد جذبَتْني الكيمياء العضوية بوضوحها ومنطِقها أكثرَ من أيِّ مادةٍ أخرى.

يتعيَّن عليكِ بذْل قُصارى جُهدكِ في دراساتكِ للكيمياء العضوية بجانب الكيمياء الفيزيائية والرياضيات. ينبغي على المرءِ أن يُتقِن هذه المواد من أجل فهْم عِلم الأحياء بأيِّ طريقةٍ تتجاوَز الطُّرق الوصفية أو السطحية. كما ينبغي على المرء أن يَحترِم عِلم الأحياء كذلك، إذا كانت الكائنات الحية هي ما يسعى المرءُ لفَهمِه. الأفكار الخيالية الجامحة التي لا تستنِد إلى أساسٍ فيما يتعلَّق بكيمياء الكائنات الحية المُفترضة، يُمكن أن تُضفي غموضًا بالتأكيد بدلًا من توضيح المسارات نحوَ حلِّ مُشكلات الكيمياء الحيوية.



شكل ٧-١: كاتبة هذه الرسالة في هايتي بِرفقة نِساء عائلتها. تُظهِر الصورة الكاتبة (في الجانب السُّفلي الأيسر) وهي في سِنِّ الثامنة مع جدَّتِها الكُبرى وأمِّها وخالاتها.

(٢) مُستشعِرات الأكسجين

فكِّري مثلًا كيف تستشعِر الكائنات الحية الأكسجين الجُزيئي. أعترِف بأن هذه القضية تستولي على اهتمامي شخصيًّا. ربما تتساءلين: «لماذا لا بدَّ أن تَستشعِر الكائنات الحية الأكسجين؟» في الواقِع هذا السؤال يأخذُنا إلى لبِّ القضية. فالغلاف الجوي للأرض يحتوي حاليًّا على ٢٠٪ من الأكسجين (أغلب النسبة المُتبقِّية هي النيتروجين). كان الحال دائمًا على ذلك النحو. جميع الأكسجين الموجود في الغلاف الجوي نتَجَ عن أفعال الكائنات الحيَّة. بدأ هذا الغاز في التراكُم منذ نحو ٢٫٥ مليار سنة، عندما تعلَّمَتِ البكتيريا الزرقاء أن تشطُر الماء إلى هيدروجين وأكسجين، كطريقةٍ للحصول على المزيدِ من طاقة الشمس. بالعودة إلى الوَراء، لم تكن الكائنات الحية قد تعلَّمَتْ بعدُ الطريقةَ التي تتعامَلُ بها مع

الأكسجين بأمان، ونظرًا لأنه غاز مُؤكسِد وكاوٍ، فإنه يُمثِّل سُمًّا لمُعظَم الكائنات الحية. ما هي الطريقة التي يُمكن أن تكون قد لجأت إليها الكائنات الدقيقة الأخرى؟ يُمكن للمرء أن يَفترِض أن مُعظمَها قاوَمَ بِشدَّةٍ مُتَّخِذًا حِيَلًا دفاعية وتوصَّلَ أكثرُها قُدرةً على الابتكار إلى طُرُقٍ لاستشعار الأكسجين من أجل تجنُّبِه. واليوم، لا نزال نجِد كائناتٍ دقيقةً قديمة مثل بكتيريا الميثان ثيرموأوتوتروفيكام وأيروفيرام بيرنكس (نوع من الأحياء المُحِبَّة للظروف القاسية) لا يزالان يَستخدمان مُستشعِرات الأكسجين من أجل تجنُّبه. هذه المُستشعِرات تربِط الأكسجين بالهيم، وهو جُزيء بالتأكيد قد ورَدَ ذِكره في الدروس المُتعلِّقة بالهيموجلوبين. في الواقِع، المُستشعرات مثل تلك الموجودة في أيروفيرام بيرنكس هي أسلاف بروتين الهيم للميوجلوبين والهيموجلوبين اللذين نَعرِفهما حاليًّا واللذين يُؤدِّيان وظيفة نقْل الأكسجين. بعبارةٍ أخرى، بدأتِ الكائنات الحيَّة في استشعار الأكسجين لأنه كان سُمًّا بالنسبة إليها؛ ومن ثَمَّ كانت بحاجةٍ إلى تجنُّبه. وبالرغم من أن الأكسجين لا يزال يُمثِّل سُمًّا، فعلى حدِّ قول براكلسوس: «الجرعة المُناسِبة تُميِّز السُّمَّ عن الترياق.» أمَّا نحن البشر والكائنات الحية الأخرى فلم نرفَع الجرعة المَسموح بها فحسْب من هذا السُّم، ولكنَّنا أيضًا تعلَّمْنا الاعتماد عليها من أجل حرْق الطعام واستخلاص الطاقة منها.

بقدْر ما نَعلم، مُعظم البكتيريا الحية التي تَستشعِر الأكسجين حاليًّا تفعَل ذلك من أجل الحصول على معلوماتٍ عن موقعها، وليس بهدَف تجنُّب الأكسجين. فكِّري مثلًا في برطمان من الماء النَّقي به فُقَّاعات هوائية في درجة حرارة الغرفة (٢٣ درجة مئوية) والضغط الجوي العادي. بعدما يصِل هذا الماء إلى درجة الاتِّزان التامِّ بفِعل الهواء، فإن هذا الماء سيحتوي على ٢٥٠ ميكرومترًا من الأكسجين. وهذا التركيز للأكسجين يُمكن أن يُتوقَّع من أيِّ شيءٍ يصِل إلى حالة الاتِّزان التامِّ بفِعل الهواء؛ لكن القِلَّة القليلة من الخلايا الحية هي التي تُحقِّق هذا الاتزان. في أجسامنا، الطبقة السطحية لخلايا الرئتين هي الوحيدة التي تستفيد من مزايا هذا التركيز العالي من الأكسجين. في عددٍ من طبقات الخلايا التي تقَعُ أسفلَ هذه الطبقة، يَنخفِض الأكسجين انخفاضًا ملحوظًا لتَصِل إلى مستوًى بسيطٍ من التَّشبُّع بالهواء. ويحدُث شيء ربما يكون أكثرَ جذريَّةً بالنسبة إلى الكائنات الدقيقة مثل البكتيريا. في الطبيعة، تعيش البكتيريا في أغلب الأحيان في أغشيةٍ حيوية عبارة عن طبقاتٍ رقيقة من إفرازات البكتيريا من الجُزيئات الكبيرة (التي في أغلبها سُكَّريات مُتعدِّدة) على مواد الأساس الصُّلبة. وبالنسبة إلى بكتيريا الزائفة الزنجارية

أو البكتيريا العنقودية الكُروية الذَّهبية، هذه الطبقات لا يتجاوز سُمكها ٠٫٢ ملِّيمتر، وينخفِض تركيز الأكسجين من ٢٥٠ ميكرومترًا إلى ٠ ميكرومتر تقريبًا في نِطاقِ سُمكٍ ضئيلٍ لا يتجاوَز ٠٫٠٥ ملِّيمتر. هذا الانخفاض الحادُّ جدًّا في الأكسجين يَحدُث لأن البكتيريا الحية تستهلِك بنشاطٍ هذا الغاز. وبصرْف النظر عن الكيفية التي ينشأ بها عوَز الأكسجين هذا، فإن البكتيريا الموجودة في طبقاتٍ مُختلفة من هذا الغِشاء الحيوي الذي يبلُغ سُمكُه ٠٫٠٥ ملِّيمتر تعيش في بيئاتٍ تختلف اختلافًا هائلًا في تركيزاتها من الأكسجين أكثرَ من الاختلاف بين مُستوى سطح البحر وأعلى قِمَّة جبل إفرست بالنسبة إلى رئة إنسان (مثل نحو ٢٥٦ ميكرومترًا مُقابل ٨٥ ميكرومترًا من الأكسجين).

(٣) مُستشعِر FixL

برغم أنه من الواضح حاليًّا أن البكتيريا المُسبِّبة للأمراض تكتسِب درجةً عالية من المناعة ضِدَّ المُضادَّات الحيوية إبَّان عيشها في الأغشية الحيوية، وبرغم أن مُستشعِرات الأكسجين الخاصة بها ستكون مُهمَّةً دون شكٍّ بالنسبة إلى مجال الطب، فإن العمل الذي تدفعه الرغبة في فَهْم المُستشعِرات بدلًا من الرغبة في إنتاج عقاقير جديدة هو ما قاد مُصادفةً إلى فَهْمٍ أفضلَ لهذه المُستشعِرات. في الواقع، العمل الأساسي المُتعلِّق بمُستشعِرات الأكسجين البكتيرية لم يُجرَ على البكتيريا المُسبِّبة للأمراض، ولكنه جرى على أنواعٍ من بكتيريا الريزوبيا النافعة. تعيش الريزوبيا بطريقةٍ تكافُلية مع البقوليات في عُقَدٍ جذرية حيث تعمل على تثبيت غاز النيتروجين من الغلاف الجوي من أجل تكوين أملاح نيتروجينية يستفيد منها النبات كسماد. ويمكن أن تُنفِّذ هذه البكتيريا كيمياء تثبيت النيتروجين هذه في ظلِّ غيابٍ تامٍّ للأكسجين. فهي تَستخدم مُستشعِرات الأكسجين من أجل معرفة هل كانت موجودة داخل عُقدة جِذرية أزال النباتُ الأكسجينَ منها، لكنْ زوَّدها بالكثير من الأدينوسين الثلاثي الفوسفات.

وبروتينات استشعار الأكسجين هذه التي اكتُشِفت لدى بكتيريا الريزوبيا هي كينيزات يُطلَق عليها FixL. ومثل العديد من البروتينات التي لها دور في عملية توصيل الإشارات البيولوجية، تُترجِم هذه البروتينات المعلومات المُتعلقة بإشارة خارجية إلى لُغةٍ كيميائية يسهُل على الخلية فَهمُها. وعن الاستفادة من الجمع بين الكيمياء والأحياء، تمكَّنْتُ أنا وزملائي من إثبات أن بروتين FixL ينقل معلوماتٍ تتعلَّق بغياب الأكسجين

من عامِلِه الهيمي المساعد عن طريق فسفرة عامل النسخ الذي يُطلَق عليه FixL (وهو بروتين أيضًا) في التفاعُل التالي:

ADP + p-FixJ⟶ ATP + FixJ—deoxy-FixL

بعد ذلك يتَّجِه بروتين p-FixJ إلى تنشيط جميع الجينات في بكتيريا الريزوبيا الضرورية لتثبيت النيتروجين.

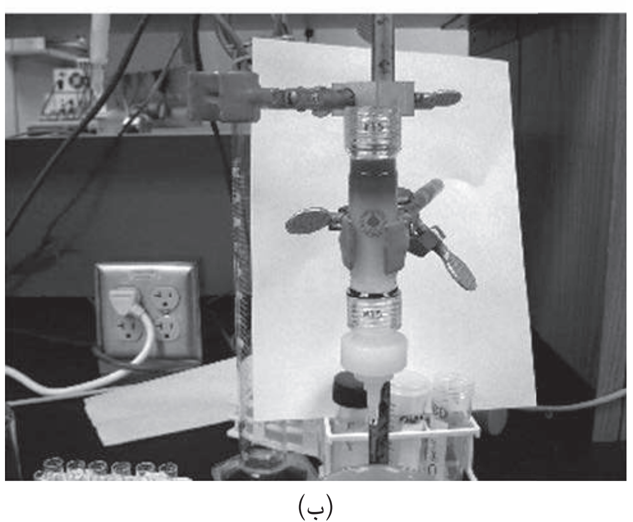
وبروتين FixL له لون أحمر داكن جميل، أشبَهُ بلون الدم، عند تعرُّضه للهواء (شكل ٧-٢). وعند إزالة الهواء، يكتسِب بروتين FixL لونًا أرجوانيًّا خفيفًا. وكبديلٍ عن ذلك، يُصبح لونه أحمرَ كرزيًّا لامعًا عندما يُضاف أول أكسيد الكربون إليه. هذه التغييرات في الطريقة التي يمتصُّ بها البروتين الضوء مُفيدة جدًّا ويمكن الاستفادة منها في حساب مقدار السرعة ومُستوى الإجادة اللذين يتفاعل بهما الأكسجين الجُزيئي أو جُزيء آخر مع بروتين يحتوي على الهيم مثل الـ FixL. تَمكنَّا مؤخَّرًا للمرة الأولى من فحص العلاقة بين الجرعات والاستجابة فيما يتَّصِل ببروتين FixL، أو بعبارة أخرى، إلى أي مدًى يُجيد بروتين FixL تشكيل p-FixL بينما نُضيف المزيد من الأكسجين إليه. تطلَّبَتْ هذه الدراسة الجمع بين المعلومات المُتعلقة بالأكسجين الجُزيئي المُرتبط ببروتين FixL والمعلومات المُتعلقة بمُعدَّل تحويل بروتين FixJ إلى بروتين p-FixJ. وكان من المُبهِج أن نرى أن النتائج التي توصَّلْنا إليها في أنبوبةِ اختبارٍ اتَّفَقَت تمامًا مع الاستجابة العامة من جانب تثبيت نيتروجين الريزوبيا للأكسجين الجُزيئي. والأهمُّ من ذلك أن القياس الكمِّي الواعي لبياناتنا ساعَدَنا في اكتشاف أن بروتين FixL يُمكنه أن يتذكَّر بالفِعل الارتباط بالأكسجين الجُزيئي. (شكل ٧-٣).

(٤) اتِّصال كلِّي

كتَبَ عالِم البيئة الرائع جون موير يقول: «عندما يَشدُّ المرء شيئًا واحدًا في الطبيعة، يجِد أنه مُعلَّق ببقية العالم.» العمل الذي أجريتُه بخصوص بروتين FixL قادَني إلى الاعتقاد بأنه في مجال العلوم ربما لا يكون ما يدرُسه المرء مُهمًّا على الإطلاق ما دام يدرُسه دراسةً جيدة؛ فعلى سبيل المثال، أنا وزملائي تعلَّمنا مُؤخَّرًا أن اثنين من عائلة بروتين FixL يُوجَدان في بكتيريا المُتفطِّرة السلية، وهي مُسبِّبة لأمراضٍ تُسبِّب حاليًّا العدوى لثُلث البشر. لحُسن الحظ، الكثير من حالات العدوى كامِنة؛ حيث تظلُّ البكتيريا خاملةً لعقود في

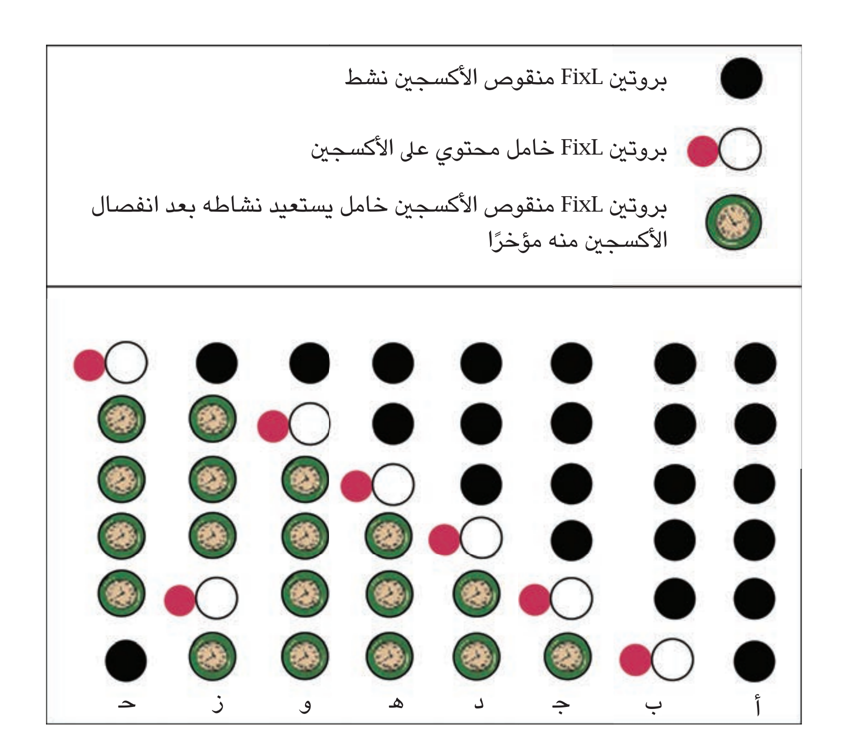


(أ)



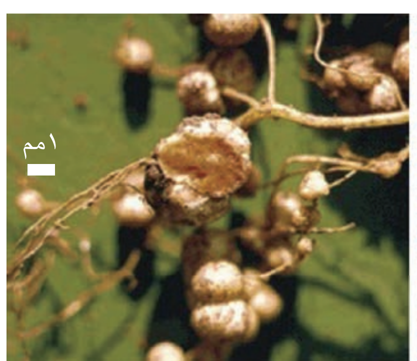
(ب)

شكل ٧-٢: تنقية أحد بروتينات استشعار الأكسجين. (أ) محلول بروتين بكتيريا الإشيريكية القولونية سايكليز استشعار الأكسجين المُباشر بعدَ تنقيتهِ جُزئيًّا بالترسيب من محلول مِلحي (كبريتات الأمونيوم). (ب) نفس البروتين ممتز على عمودٍ محشوٍّ بمصفوفة مبادل أنيوني (ثنائي إيثيل أمينوسيفاروز). باستخدام أس هيدروجيني pH مُتعادل هنا، تحتجِز المصفوفة البروتين لأنه يحمِل شُحنة سالبة صافية.



شكل ٧-٣: تمثيل تخطيطي لتأثير الذاكرة في بروتين FixL، الأكسجين (نقطة صغيرة) يرتبِط بسرعة مع بروتين FixL منقوص الأكسجين (الدائرة المملوءة) (أ). وفي الحال يُغلِق إنزيم كينيز (الدائرة المفتوحة) (ب). بعد انفصال الأكسجين عن بروتين FixL يستعيد البروتين نشاطَه لكن ببطء (ساعة)؛ لهذا جُزيءٌ واحدٌ من الأكسجين يُمكن أن يُغلق العديد من بروتينات FixL مَنقوصة الأكسجين (جـ–هـ). بما أنَّ الزمن الذي يَستغرقه البروتين ليَستعيد نشاط إنزيم كينيز أكبر من مُتوسط الزمن الذي يستغرقه بروتين FixL منقوص الأكسجين ليجِد جُزيء أكسجين، فإن العديد من بروتينات FixL النشطة منقوصة الأكسجين ستعاوِد الارتباط بالأكسجين قبل أن تتمكَّن من استعادة نشاطها بالكامل (و، ز). في النهاية، يحدُث الاتِّزان؛ نسبة جُزيئات بروتين FixL في حالات مختلفة لن تتغيَّر، ولكن يحدُث تناوُب لجُزيئاتٍ مُختلفة بين هذه الحالات (و–ح).

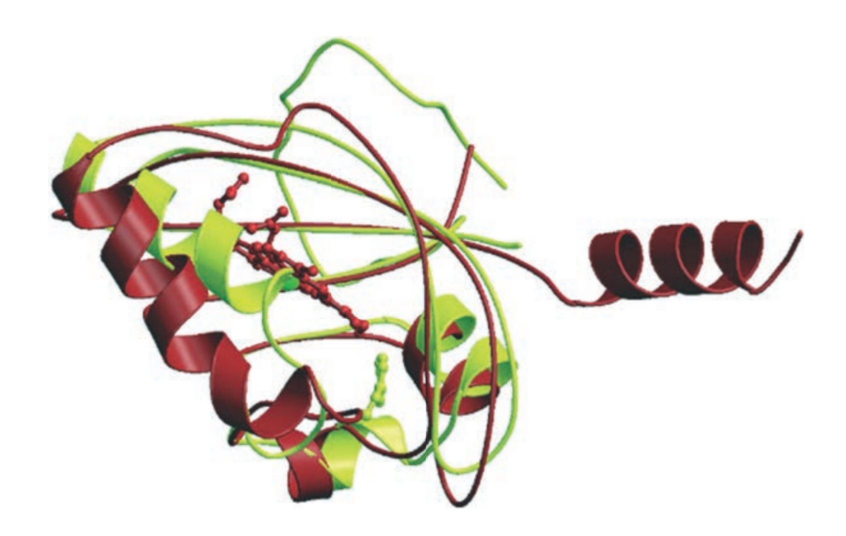
بعض الأحيان. في بكتيريا المُتفطِّرة السلية، يُوجَد بروتينًا استشعارٍ شبيهَان ببروتين FixL يُطلق عليهما DevS وDosT. وتمامًا مثل بروتين FixL، يعمل بروتينا DevS وDOsT على فسْفَرة عامل نَسْخ يعمل بدَوره على تنشيط العديد من الجينات. لكن في بكتيريا المُتفطِّرة السلية، لا يُمثِّل هذا إجراءً تعاونيًّا لكنه استجابة سريعة للجهاز المناعي البشري المُصمَّم على إهلاكها (شكل ٧-٤). ونتيجة لذلك يُتوصَّل إلى هدنة. في هذا الإجراء الجديد، تبقى البكتيريا حية، لكنها لا يُمكن أن تستمر، على الأقلِّ بينما يبقى الجهاز المناعي البشري سليمًا.





شكل ٧-٤: تفاعُلات نافعة ومُسبِّبة للأمراض تدخل فيها البكتيريا مع عائلها، وهذه التفاعُلات تُقاس بمُستشعِرات أكسجين مُشابهة، اللوحة اليسرى تُظهر عُقدة جذرية يحدُث فيها تفاعُل تَكافُلي بين البكتيريا النافعة التي تحمِل اسم المُجتذِرة اليابانية وفول الصويا الذي يُمثِّل العائل. عندما تقطع عُقدة سليمة تبدو وردية اللون، وذلك لأن بروتين هيمي يُسمَّى ليجيموجلوبين يصنَعُه النبات لتقليل نسبة الأكسجين الحر، وهذا يرتبط بتثبيت النيتروجين النشط عن طريق البكتيريا التكافُلية. اللوحة اليُمنى تُظهِر منطقة صغيرة من رئةٍ بشرية مُصابة بالسُّل في مناطق المَرَض الكامن، وهي تتميَّز بورَم حُبيبي بهوامش لِيفية ومناطق نَخْرٍ قِشري (أشبه بالجُبن) في مركزها. الورَم الحُبيبي والخلايا العِملاقة يُمثِّلان محاولة من الجسم لحجْز العامل المُعدي.

وقد اكتشفْنا أيضًا أنَّ بعض أقارب بروتين FixL قادرون على ترجمةِ معلوماتٍ تتعلَّق بارتباط الأكسجين بأنواعٍ مُختلفة من الكيمياء. ومن أمثلة ذلك طائفة إنزيمات



شكل ٧-٥: مُقارنة تركيب كشَّاف أكسجين مع كشَّاف ضوئي. هنا، تركيب كرتوني لمنطقة الرَّبط الهيمي لبروتين FixL لبكتيريا المُجتذِرة اليابانية (التركيب الغامِق) مُقارَن مع منطقة كشف الضوء الخاص بالبروتين الأصفر النشط ضوئيًّا (التركيب الباهِت). الهيم هو الجُزيء الغامِق في مركز تركيب بروتين FixL؛ إنه يحدُث فقط في بروتين FixL ويرتبِط مُباشرةً مع الأكسجين. الجُزيء الباهِت في الجُزء السُّفلي من الصورة هو عامل مُساعِد هيدروكسي سينامات الذي يحدُث فقط في البروتين الأصفر النشِط ضوئيًّا ويكتشف الضوء مُباشرة.

السايكليز (التي يُطلَق عليها نِطاق بروتين سايكليز GGDEF) التي يُمكن أن تشقَّ هذه النوكليوتيدات الحلقية. وهذه الإنزيمات التي تُشارك بنشاطٍ في تشكيل الغِشاء الحيوي تلعبُ دَورًا مُهمًّا على الأرجح في الأفعال المُدمِّرة للعديد من أنواع البكتيريا المُمرِضة.

وأخيرًا، سأتركك لتتأمَّلي الفكرة القائلة بأن جُزء بروتين الـ FixL الخاص بكشف الأكسجين يُشبِهُ إلى حدٍّ بعيد جُزء كشف الضوء من طائفة مُستشعِرات الضوء البكتيرية (شكل ٧-٥). ومن ثم يبدو أنَّ الطبيعة تمكَّنَتْ عن طريق الجمْع بين القدْر الهائل من الصبر والانتقاء الواعي من صُنع مُستشعِرٍ للأكسجين الجُزيئي ومُستشعِرٍ للضوء من نفس القالب. هل يستطيع أيُّ مُهندسٍ إنجازَ عملٍ مُبهرٍ كهذا؟ مثل هذه الاكتشافات التي يُمكن أن تصِل إلى جوانبَ مُهِمَّة من العالم الطبيعي وتُسلِّط الضوء عليها هي مصدر

روعة لا ينفَدُ ناهيكِ عن ميزة أن تكوني برفقة أصدقاء جيدين من العلماء الذين تَتشاركين معهم ذلك الاستمتاع الكبير.

حظًّا سعيدًا في دراساتك.

خالص التحية

ماري ألدا

شُكر وتقدير

تشكُر المؤلِّفة مُؤسسةَ العلوم الوطنية الأمريكية على دَعْمها المالي المُتمثِّل في المِنْحة رقم MCB620531 كما تشكُر مُؤَسَّسة ولتش على مِنْحتها رقم I-1575.

قراءات إضافية

Gilles-Gonzalez, M. A.; Gonzalez, G. A surfeit of heme-based sensors. In *The Smallest Biomolecules: Diatomics and Their Interactions with Heme Proteins*, Ghosh, A. (ed.), Elsevier, Amsterdam, 2008.

Lane, N. *Oxygen: The Molecule That Made the World*, Oxford University Press, Oxford, UK, 2002.

الفصل الثامن

لنجعلْ علم الأحياء مصورًا: الكيمياء والتصوير الخلوي

إليزابيث إم نولان
معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا

إليزابيث إم نولان هي الأستاذ المساعد للكيمياء في معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا. حصلتْ على درجة البكالوريوس من كلية سميث (نورثامبتون، ماساتشوستس)؛ حيث أجرتْ أبحاثًا مع الأستاذ آر جي لينك على التأثيرات الإلكترونية الفراغية في الألكانات المُستبدَلة البسيطة. حصلت على الدكتوراه من معهد ماساتشوستس تحت إشراف الأستاذ ستيفن جيه ليبارد؛ حيث تناوَلَ بحثُها تصميم وتوصيف واستخدام المُستشعِرات الفلورية ذات الجُزيئات الصغيرة لتصوير الزنك في البيولوجيا العصبية وكشْفِ الزئبق في المحلول المائي. بعد ذلك تابعَتْ أبحاث ما بعد الدكتوراه تحت إشراف الأستاذ كريستوفر تي والش في مدرسة هارفارد للطب؛ حيث درَسَتِ التخليق الحيوي للببتيد المُضاد للبكتيريا للميكروسين المُترافِق E492m.

مرحبًا أنجيلا

كيف حالُك؟ هل تَستمتِعين بعامِكِ الجامعي الثاني، وفصولك، وسكنكِ الجامعي الجديد؟ أنا حزينة أنَّنا افتقدناكِ في تجمُّعِ الأسرة السَّنوي الأسبوع الماضي! ولكني أتفهَّمُ مدى الانشغال في بداية الفصل الدراسي، وأن السفر بالطيران ليس مُمتِعًا هذه الأيام في ظلِّ كثرةِ إلغاء وتأخير الرحلات الجوية (ورحلتك من النرويج لم تكُن منذ وقتٍ طويل). أنا

مُتأكِّدة أنَّ والدتك قد قصَّتْ عليك كلَّ ما دار في الحفل وكل أخبار أقاربك. لستُ في حاجةٍ لأن أقول إن التجمُّع كان مُمتعًا وآمُل أن تَحضريه العام القادم. لقد ذكر العمُّ فرانك أنه كان في سان دييجو مُؤخَّرًا، وأنَّكُما قد وضعتُما خُططَكِ المستقبلية وناقشتُماها. وكم كانت سعادتي حين علمتُ أنك تُفكِّرين في دراسة الكيمياء، ولا أستطيع الانتظارَ للتعرُّف على الأبحاث التي أجريتِها خلال الصيف في النرويج. لقد اقترح العمُّ فرانك أن أشاركِ قدْرًا يسيرًا من خِبراتي في الجامعة وما بعد الدكتوراه، بعد ذلك ذكرَتِ الخالةُ مارثا أنكِ قد سبقَ أن أبديتِ اهتمامًا بمعرفة المزيد بشأن كيفية دراسة الكيميائيين للنُّظم البيولوجية، وارتأتْ أنك ربما تَودِّين أن تعرفي ولو قليلًا عن كيفية مُساهمة الكيميائيين في التصوير البيولوجي. قالت الخالة مارثا أيضًا إنكِ سقطتِ من فوق درَّاجتِكِ وأُصيبَتْ ركبتُك، وإنك كنتِ تحتاجين إلى فحصٍ بالرَّنين المغناطيسي قُبَيل رحلتكِ للنرويج مُباشَرة؛ يا لها من راحةٍ أنِ انتَهى كلُّ شيءٍ على ما يُرام! أتساءل إن كان خضوعُك للرَّنين المغناطيسي قد أثار اهتمامك بالتصوير …

لقد كانت أبحاثي بعد الدكتوراه في عِلم الإنزيمات والتخليق الحيوي للمُنتجات الطبيعية أبعد ما تكون عن مجال التصوير، ولكن رسالتي للدكتوراه كانت في هذا المجال. في أثناء دراستي الجامعية، سعَيتُ لتصنيع مُستشعِراتٍ فلورية ذات جُزيئات صغيرة يُمكن استخدامها لتصوير الأيونات الفلزِّية في الخلايا أو الأنسجة الحيوية. ربما تتساءلين، لماذا جُزيئات صغيرة؟ ماذا تَعني «فلورية»؟ كيف تَمضين في إجراء هذه النوعية من الأبحاث؟ أتمنَّى أن تتوصَّلي إلى فَهمٍ أفضلَ مع الوقت خلال رسالتي. سوف أُخبرك فيما يلي بقدْرٍ من المعلومات حول المُستشعِرات الفلورية ذات الجُزيئات الصغيرة كتلك التي صنعتُها أثناء دراستي الجامعية؛ غير أنَّ الأهم، في اعتقادي، أنْ أُقدِّم لك تقييمًا لتنوُّع استراتيجيات وطُرق التصوير البيولوجي.

يَنطوي هذا المجال، بصورةٍ عامة، على استخدام التحليل الطَّيفي (أي الفَلْوَرة والرنين المغناطيسي)، أو النشاط الإشعاعي لتصوير البِنى والظواهر البيولوجية، ويُمكن للكيميائيين من كلِّ التخصُّصات الفرعية أن يُساهِموا في مجال التصوير؛ فالتقدُّم في التصوير يتطلَّبُ أجهزة جديدة، وجُزيئات جديدة، وطُرقًا تحليلية جديدة. علاوةً على ذلك، يُوفِّر التصوير فُرصًا لجهودٍ تُعاونية رائعة بين الكيميائيين والعلماء في التخصُّصات الأخرى (كالفيزياء، والأحياء … إلخ)، وحتى الأطباء. وقد حالَفَني الحظُّ أثناء فترة دراستي

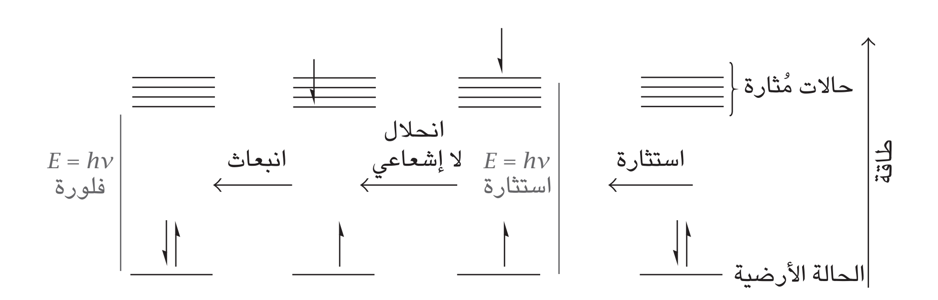
للحصول على الدكتوراه وتعاونتُ عن كثبٍ مع بعض علماء البيولوجيا العصبية، وتعلَّمتُ الكثير والكثير؛ فقد كان العمل في المُختبر يومًا بعد يوم مُختلفًا تمامًا، وأدركتُ وجود مزايا حقيقية في العمل المُشترك بين الكيميائيين والبيولوجيين. ربما تنْخرِطين في تَعاوُنٍ مُشابِهٍ يومًا ما! على أي حال، قبل أن أنحرِف إلى تأمُّلات وقِصَص، وبما أنني متخصِّصة في الكيمياء غير العضوية والكيمياء الحيوية، فأودُّ أن أُخبرك كيف يُساهِم الكيميائيون في التصوير الخلوي من خلال توفير «أدوات» جديدة، تتمثَّل عمومًا في بروتينات وجُزيئات صغيرة مُخلَّقة، ومنهجياتٍ لتصوير الخلايا، والأعضاء، والظواهر البيولوجية (كالنشاط الإنزيمي، وانتقال البروتين بين المقصورات الخلوية، وإرسال الإشارات ... إلخ) وحلائل داخل الخلايا أو عَيِّنات الأنسجة. إذا كان لدَيك فضول لمعرفة المزيد حول كيفية تطوير طُرق جديدة للتحليل الطيفي واستخدامها، أو تصميم الجهاز، فأَبْلغيني فقط وبِمَقدوري أن أَدُلَّك على المراجع ذات الصِّلة.

(١) الفَلْوَرة والبروتينات الفلورية للتصوير

سوف أبدأ بالحديث قليلًا عن البروتينات الفلورية، وكيف أحدثَتْ ثورةً في مجال البيولوجيا التجريبية. لعلَّ من المُساهمين الأساسيين في هذا المجال الأستاذ روجر واي تسيان بجامعة كاليفورنيا في سان دييجو. لقد حصل الأستاذ سيان، كما تعرفين بالتأكيد، بالاشتراك مع مارتن شالفي وأوسامو شيمومورا، على جائزة نوبل في الكيمياء لعام ٢٠٠٨، لاكتشاف وتطوير بروتين فلوري يُسمَّى البروتين الفلوري الأخضر GFP. يجب أن تَطَّلِعي على مُحاضرته في احتفالية استلام جائزة نوبل، وربما عليك مُحاولة زيارة مَعمَلِه.

بدايةً، لعلَّكِ تَتساءلين: ما المقصود بالفَلْوَرة؟ ولِمَ هي مُفيدة للتصوير الخلوي؟ تحدُث الفَلْوَرة عندما يمتصُّ جُزيءٌ ما طاقةً في شكل ضوء (تذْكُرين من منهج الكيمياء في المرحلة الثانوية أن $E = h\nu$؛ حيث E هي الطاقة، وh ثابت بلانك، وν تردُّد الضوء)، وهو ما يَنتُج عنه استثارة أحد إلكتروناته إلى حالةٍ ذات طاقةٍ أعلى تُسمَّى «الحالة المُثارة» (شكل ٨-١). يُوجَد العديد من الحالات المُثارة، وبعد حدوث الاستثارة الأولية، سوف يَمرُّ الإلكترون بعملية «انحلال لا إشعاعي»، بما يعني أن الإلكترون سوف يفقِد بعض طاقته وينحدِر إلى حالةِ إثارةٍ أقلَّ طاقةً من الحالة المُثارة الأولية. وبعد فترةٍ من الوقت، سوف يرتدُّ الإلكترون إلى الحالة الأرضية ويُطلِق فوتونًا من الطاقة في شكل ضوء؛ هذا الضوء هو فَلْوَرة أو «انبعاث» (نُنَوِّهُ هنا إلى أن اللفَّ المِغزلِيَّ للإلكترون المُثار يجِب أن يكون واحدًا

في الحالة الأرضية والمُثارة من أجل حدوث الفَلْورة، ولكني لن أتطرَّق إلى هذه التفاصيل الآن). تُشبِهُ الفَلْوَرة أو طيف الانبعاث مُنحنًى مُقعَّرًا لأسفل، وهي أشبَهُ بطَيفٍ امتصاصي. ربما جمَّعتُ أطيافًا امتصاصية أثناء التجارب المَعملية في الكيمياء العامة، واستخدَمتُ قِيَم الامتصاص الأقصى للطول المَوجي $A_{\max}$ في مُخطط قانون بير البياني. ثَمَّةَ تطابُقٌ بين أطوال الاستثارة والانبعاث الموجية لجُزيءٍ ما والأطوال المَوجية للحدِّ الأقصى للاستثارة والانبعاث. ونتيجة للانحلال اللاإشعاعي في الحالة المُثارة، يتحوَّل طيف انبعاث الفَلْوَرة عامَّةً إلى أطوالٍ مَوجية أكبر (ذات طاقة أقل؛ لأن $E = hc/\lambda$؛ حيث c هي سرعة الضوء وλ هو الطول المَوجي) بالنسبة إلى طيف الاستثارة المُناظِر. بعبارةٍ أخرى، تكون الاستثارة في حدِّها الأقصى ذات طاقةٍ أعلى عامة (أي طول مَوجي أقصر) من الحدِّ الأقصى للانبعاث. وهذا الفرق بين الحدود القصوى للاستثارة والانبعاث يُسمَّى «انزِياح ستوك».



شكل ٨-١: مُخطَّط بسيط لمُستوى الطاقة عند استثارة إلكترون من الحالة الأرضية لفلوروفور، والانحلال اللاإشعاعي للإلكترون إلى حالةٍ مُثارة ذات طاقة أقل، وعودة الإلكترون إلى الحالة الأرضية، مما ينتُج عنه الضوء الفلوري المُلاحظ (الانبعاث).

الفلوروفور أو الجُزيء الفلوري هو أحد مُكوِّنات بروتين أو جُزيء صغير يظهر فلورة، ويُمكن أن يُسمَّى أيضًا «واسمة فلورية»، أو «كروموفور»، أو «مجس فلوري». لكل فلوروفور أطوال مَوجية مُميزة للاستثارة والانبعاث. بعبارة أخرى، سوف يتفَلْوَر الجُزيء الفلوري عند استخدام ضوءٍ مُنبعثٍ من طاقة مُعيَّنة، مُقابل للطول المَوجي للاستثارة. وتشمل أمثلة الفلوروفورات البروتين الفلوري الأخضر، وبروتينات انبعاثية أخرى ذات صلة، وجُزيئات صغيرة مثل الفلوروسين والكومارين. والكثير من الجُزيئات

الحيوية لها فلورة داخلية؛ فنجد حمض التربتوفان الأميني، على سبيل المثال، يتفَلْور في المنطقة فوق البنفسجية للطيف المغناطيسي الكهربي.

تُستخدَم بعض الفلوروفورات فقط لوسم عُضية مُعيَّنة أو بروتين، والبعض الآخر يكون بمثابة «دلالات» أو «مُستشعِرات»؛ لأنها مُصمَّمة لإظهار أي تغيُّر يحدُث في الفَلْورة عقب حدوث اختلالٍ ما أو التعرُّف على الحليلة أو المادة المُراد تحليلها. على سبيل المثال، تُشير بعض المُستشعِرات إلى تغيُّر في شدَّةِ الفَلْوَرة، إما بـ «الإطفاء» وإما بـ «الإضاءة» عند التعرُّف على الحليلة (فَكِّري في إطفاء وإضاءة مِصباح الضوء). ثَمَّة مُستشعِرات أخرى تكون «مقياسًا نسبيًّا»، بسبب حدوث تغيُّر نسبي في الطول الموجي للاستثارة أو الانبعاث أو كليهما معًا. بعبارة أخرى، يتحوَّل طيف الاستثارة أو الانبعاث لمُستشعِر المقياس النِّسبي إما إلى أطوال مَوجية أقلَّ أو أعلى مع إدراك وجود الحليلة. وقد استُخدِمت المُستشعِرات الفلورية لكشْفِ أو تصوير الأنشطة الإنزيمية، وتوزيعات الأيون الفلزي (كالكالسيوم، والزنك، والنحاس ... إلخ)، ووجود جُزيئات صغيرة مثل أكسيد النيتريك NO وفوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 في الخلايا الحية.

يُمكِن استخدام المَجاهِر الفلورية لِقياس الفَلْوَرة ورصدِها داخل الخلايا أو في عيِّنات الأنسجة. وكما هو الحال في أجهزة الكمبيوتر والهواتف الخلوية، تُوجَد أنواعٌ كثيرة ومُختلِفة ذات سِماتٍ مُختلفة، ووصف كلِّ هذه الإمكانات يُمكن أن يَستغرِق دهرًا! ولإعطاء بعض الأمثلة، يَستعين مِجْهر الفَلْوَرة السطحية بمصباح زينون كمصدرٍ للضوء من أجل حدوث الاستثارة، بينما يَستخدِم المِجهر المُتَّحِدُ البؤرة نظامًا ليزريًّا لاستثارة العَيِّنة. وتحت الظروف المثالية، سوف يكون للمِجْهر الفلوري «مجال ساطع» أو «طَور مُتباين» يَسمح بالتقاط صورة للعَيِّنة عندما يُسلَّط عليها الضوء الأبيض، وتوفِّر هذه الصورة معلوماتٍ عن التوجيه المكاني للخلايا أو عَيِّنة النسيج في طبق بتري. بعد ذلك، يمكن تحويل المِجهر إلى وَضع الفَلْورة وتحديد المناطق المُتفلوِرة من العَيِّنة ودراستها. في بعض الأحيان، تَستلزِم الضرورة في دراسات «التصوير الحي» (حيث تكونُ الخلايا حية، على عكس النَّظَر إلى خلايا «ثابِتة» مَيتة ومُتَّصِلة بشريحة مِجهرية)، أن يكون المِجْهَر داخل حاضِنة كي تَظلَّ درجة الحرارة ومُستويات ثاني أكسيد الكربون مُناسبة بما يَضمَن بقاء الخلية. ويُمكن أن يكون اقتناء هذه الأنظمة باهِظَ التكلِفةِ ومُستنزِفًا للوقت إلى حدٍّ كبير. وعلى الرغم من أن مُعظم المُختبَرات التي تُجري قدْرًا كبيرًا من التصوير تَمتلِك مَجاهرها الخاصة، فإن مُعظَم الجامعات تضمُّ وحداتٍ للفحص المجهري يُمكن

استخدامها من قِبَل الطلاب وباحثي ما بعدَ الدكتوراه بنظام الحَجْز. ربما تَرغَبين في معرفة إن كانت جامعة كاليفورنيا في سان دييجو تملِك مثل هذه الوحدات. سيكون من المُفيد للغاية أن تزوري إحدى هذه الوحدات والقيام بجولةٍ سريعة بها.

لِنَعُدْ إلى البروتينات الفلورية واستخداماتها في التصوير الخلوي. خُلاصة القول أن البروتينات الفلورية قد أحدثتْ ثورةً في علم الأحياء! إذا استغرقتِ بضعَ لحظاتٍ لتصفُّح دوريات علمية مثل «سيل»، و«ساينس»، و«نيورون»، فسوف تجدين حتمًا كثيرًا من الأبحاث وُظِّفتْ فيها البروتينات الفلورية لإجراء دراساتٍ على شتَّى أنواع الظواهر الخلوية؛ فقد تُستخدَم لوَسْم عُضيةٍ ما، أو رصدِ حركةِ مرور المُستقبِلات في الخلية العصبية، أو تصوُّر تخليق البروتين. أظنُّكِ قد سمعتِ كثيرًا من قبلُ عن البروتين الفلوري الأخضر الذي استُخلِص من قنديل البحر البلوري. وقد سُمِّي هذا البروتين بهذا الاسم لأن له طولًا مَوجيًّا انبعاثيًّا قدره ٥٠٩ نانومتر، يقَعُ في المنطقة الخضراء للطَّيف المرئي؛ ونتيجةً لذلك يُشِعُّ ضوءًا أخضرَ بعد حدوث الاستثارة (عِلمًا بأن قِمَّة استثارته الأساسية تبلُغ ٣٩٥ نانومترًا). وللبروتين تركيب بيتا الأسطواني، ويقَع الفلوروفور في مركز الأسطوانة. بعد اكتشاف البروتين الفلوري الأخضر واستنساخِه، استُعمِلَت تقنية تُسمَّى التطفير لتصنيع أشكالٍ عديدة للبروتين الفلوري الأخضر. خلال عملية التطفير، التي ربما تعرَّفتِ عليها في مُقرَّر علم الأحياء الجُزيئية، تُجرى تغييرات في تَسلسُلِ الحمض النووي من أجل استبدال حمض بديل بحمض أميني داخلي المنشأ. من خلال هذه التقنية، طُوِّرت أشكالٌ مُختلفة للبروتين الفلوري ذات خواصَّ فلورية مُختلفة (لَمَعان أكبر، ألوان مُختلفة ... إلخ)، وكثير من هذه الأشكال يُستخدَم يوميًّا في المُختبَرات في جميع أنحاء العالم، وتشمل بعض الأمثلة البروتين الفلوري الأخضر المُعزَّز، والبروتين الفلوري الأصفر، والبروتين الفلوري الأزرق.

لماذا يُعدُّ البروتين الفلوري الأخضر ومُشتقَّاته أدواتٍ فعَّالة لعِلم الأحياء والتصوير الخلوي؟ الإجابة على هذا السؤال تكمُن في القلب من عِلم الأحياء الجُزيئية؛ فمن السهولة بمكانٍ ربطُ البروتين الفلوري الأخضر ببروتينات أخرى أو ببتيدات باستخدام تقنيات عِلم الأحياء الجُزيئية (سوف أتخطَّى التفاصيل الآن، ولكن التقنيات تقع ضِمن فئة «الاستنساخ»)، ثُمَّ إدخال مُترافقات البروتين؛ البروتين الفلوري الأخضر في مَزارع الخلية وإفرازها. على سبيل المثال، عند ربط البروتين الفلوري الأخضر ببروتين أو ببتيد يحتوي على إشارة تمركُز داخل الخلايا (أيْ تَسلسُل من الأحماض الأمينية عمومًا)، يُمكن توجيه البروتين الفلوري الأخضر إلى هدفٍ بين خلوي مثل الميتوكوندريا أو جهاز جولجي. وتُتيح

هذه التقنية تَحكُّمًا دقيقًا في تمركُز البروتين الفلوري الأخضر؛ فإذا الْتَحَم التسلسل الميتوكوندري المُوجَّه بالبروتين الفلوري الأخضر، فسوف يقتصِر البروتين — ومن ثَمَّ تفلْوُر البروتين الفلوري الأخضر — على وجوده في الميتوكوندريا. وإذا اندمج البروتين الفلوري الأخضر مع غِشاء بروتيني، فلن تُلاحِظ فلْوَرَتَه إلا حيثما يُفرَز هذا البروتين في الغِشاء الخلوي. خلال عملي على رسالة الدكتوراه، استخدمتُ بروتينات اندماجية للبروتين الفلوري الأحمر لوَسْم العُضيات الخلوية، مثل جهاز جولجي والميتوكوندريا من أجل دراسات التصوير. وكان منشأ حاجتنا إلى وسم هذه العُضيات هو استهدافُنا تحديد التمركُز الخلوي لبعض مُستشعِرات الزنك التي قُمتُ بتصنيعها؛ فمُستشعِرات الزنك كانت تُعطي انبعاثًا ضوئيًّا أخضر؛ ومن ثَمَّ استطعْنا مُقارَنة وتركيب اللون الأحمر من البروتينات الفلورية الحمراء، والأخضر من مُستشعِر الزنك لتحديد تمركُزه. ونظرًا لأن مَزْج الأحمر والأخضر يُعطي أصفر، فإنَّ وجود طبقةٍ تُظهِر اللون الأصفر يدلُّ على تمركُز تَشارُكي جيد للمَجسَّات الفلورية تحت الدراسة.

بالإضافة إلى استخدام البروتينات الفلورية كواسِمات، يُمكن كذلك استخدامها في المُستشعِرات، وإحدى الطُّرق للقيام بذلك تكمُن في تخليقِ دلالةٍ لانتقال طاقة رنين فلوري. لا بُدَّ أن تحتوي دلالات انتقال طاقة الرنين الفلوري على جُزيئين من الفلوروفور لهما سِمات طَيفية مُختلفة، وغالبًا ما تُسمَّى هذه المجموعات الثنائية من الفلوروفور بـ «أزواج انتقال طاقة الرنين الفلوري»، ومن أمثلتها اللوروسين/الرودامين، والبروتين الفلوري الأصفر/البروتين الفلوري الأزرق. في مُعظَم دلالات انتقال طاقة الرنين الفلوري، يُفصَل جُزيئا الفلوروفور بواسطة عُنصر التعرُّف على الحليلة. على سبيل المثال، قد يُفصَل البروتين الفلوري الأصفر والبروتين الفلوري الأزرق بواسطة بروتين آخر أو تَسلسُل ببتيدي رابط للفلز، أو يُمكن تعديله بنوعٍ مُعيَّن من الإنزيمات. وفي غياب الحليلة (أي فلز، إنزيم)، تكون جُزيئات الفلوروفور بعيدةً بعضها عن بعض ولا تتفاعل معًا؛ فتؤدي استثارة البروتين الفلوري الأزرق إلى انبعاثٍ للبروتين الفلوري الأزرق؛ وبالمِثل، تؤدِّي استثارة البروتين الفلوري الأصفر إلى انبعاث للبروتين ذاته. أما في وجود الحليلة، فتتغيَّر بِنية دلالة انتقال طاقة الرنين الفلوري، ويقترِب جُزَيئا الفلوروفور أحدُهما من الآخر؛ ممَّا يترتَّب عليه استثارةٌ للبروتين الفلوري الأزرق، ينتُج عنها انتقال الطاقة إلى البروتين الفلوري الأصفر (حيث يقفِز إلكترون البروتين الفلوري الأزرق المُثار أساسًا إلى الحالة المُثارة للبروتين الفلوري الأصفر)، بدلًا من انبعاث البروتين الفلوري الأزرق.

ونظرًا لأن إلكترون البروتين الفلوري الأزرق المُثار قد قفز إلى الحالة المُثارة للبروتين الفلوري الأصفر، يُلاحَظ انبعاثٌ من البروتين الفلوري الأصفر وليس انبعاثًا من البروتين الفلوري الأزرق. وبِمُقارنة انبعاث البروتين الفلوري الأزرق والأصفر قبل وبعد التعرُّف على الحليلة، نحصُل على قياسٍ نِسبي لتركيز الحليلة. ويُمكن إنتاج دلالة انتقال طاقة الرنين الفلوري في الخلايا الحية، إلى جانب استخدامها لرَصْد الظواهر الخلوية الداخلية، شأنها في ذلك شأن البروتينات الاندماجية للبروتين الفلوري الأخضر. ومن الأمثلة على ذلك استخدام انتقال طاقة الرنين الفلوري لرَصْد تدفُّق الكالسيوم داخل الخلية (بعض من دلالات انتقال طاقة الرَّنين الفلوري التي طوَّرَها مُختبَر تسيان بجامعة كاليفورنيا في سان دييجو تُسمَّى «الكاميليون»)، ودخول الزنك إلى الميتوكوندريا، والنشاط الإنزيمي.

(٢) جُزيئات فلورية صغيرة للتصوير

أتذْكُرين ما ذَكَرْتُه عن أن عملي في رسالة الدكتوراه قد اشتمل على تخليق جُزيئات فلورية صغيرة؟ الجُزيئات الفلورية الصغيرة (شكل ٨-٢) هي بدائل للبروتينات الفلورية للتصوير في الوسط الحيوي. يذهب البعض إلى أن الجُزيئات الصغيرة، مثل الفلوروسين والرودامين، تُقدِّم مزايا تفُوق مزايا البروتينات؛ لأنها أصغر بكثيرٍ من البروتينات الفلورية؛ ومن ثَمَّ يُفترَض أن تُسبِّب خللًا أقلَّ للنظام البيولوجي الطبيعي الخاضع للفحص.

قبل أن أنسى، من الطُّرق الرائعة للتعرُّف على أنواع الجُزيئات الصغيرة المُستخدَمة في التصوير الخلوي الحصول على نُسخةٍ قديمة من دليل شركة «مولكيولار بروبس» (هي الآن جُزءٌ من شركة إنيتروجين) والتنقُّل عبْر صفحاته (هوجلاند ٢٠٠٢). سوف تجِدين مجموعةً ضخمة من جُزيئات الفلوروفور مُتوافِرة تجاريًّا، إضافةً إلى أن الدليل يُقدِّم مُخططاتٍ بيانية مُفيدة لتركيباتها ولَمحاتٍ مُختصَرةً عن الإثارة/الانبعاث. بعض الصبغات لها أسماء طريفة، مثل أخضر أوريجون وأحمر تكساس. لا تكشف الأسماء الكثير عن التراكيب الكيميائية، لكنها على الأقلِّ تدلُّ على نوع الانبعاث. فكلٌّ من أخضر أوريجون وأحمر تكساس عبارة عن كوروموفورات تقوم على مُركَّبات الزانثينون. ويُعدُّ أخضر أوريجون أحد مُشتقَّات الفلوروسين، وعادةً ما يُستعان بالفلوروسين ومُشتقَّاتُه في عِلم الأحياء؛ لأنها مُتوافِقة مع الماء، وتحتاج إلى استثارةٍ مرئية (علمًا بأنَّ استثارة طاقة أعلى مثل الأشعة فوق البنفسجية، تُلحِق ضررًا بالخلايا، مثلما تُلحِق سفْعةُ الشمس ضررًا بجِلدِك!) وشديدة السطوع عند الرقم الهيدروجيني الفسيولوجي (بعض جُزيئات

شكل ٨-٢: (أ) بعض أمثلة للفلوروفورات ذات الجُزيئات الصغيرة المُستخدَمة في دراسات الأحياء والتصوير الخلوي. يُمكن تعديل هذه الفلوروفورات من حيث التركيب لتزويد الجُزيئات الفلورية بخواصَّ مثل القُدرات الاستشعارية للمواد المُحلَّلة الحيوية. (ب) تفاعُل كيميائي يُنتِج نُسخة مُؤسْترة من الفلوروسين وما يعقُبُه من تَحلُّلٍ مائي لروابط الإستر بواسطة إنزيمات الإستيراز داخل الخلايا عِقِبَ دُخولها إلى السيتوبلازم.

الفلوروفور لها انبعاث حسَّاس للرقم الهيدروجيني). أما أحمر تكساس فهو مُشتقٌّ من الرودامين. أما ثُنائي بيروميثان البورون BODIPY، فهو فلوروفور آخَر صغير الجُزيئات يُستعمَل أيضًا في التصوير الخلوي وله مُعامِل انطفاء بالغ الارتفاع (تَذكَّري قانون بير، الامتصاص = $\varepsilon \times l \times c$)، يُساهِم في فلْوَرَته اللامعة. ثَمَّةَ جُزيئات أخرى تُستخدَم في التصوير، تشمل الكومارين، والجولوليدين وسيمينافثوفلوروسينات. ثَمَّة فلوروفلورات كثيرة أخرى (مثل البيرين، الكينولين ... إلخ)، لكن بعضها يفتقِر إلى قابِليَّة الذَّوَبان في الماء أو الانبعاث المُتألِّق الذي يُعَدُّ سِمةً مُميِّزة مثالية للعديد من التجارب البيولوجية.

على المُستوى التركيبي، يُمكن إدخالُ كلِّ أنواع التعديلات على جُزيئات الفلوروفور. وهذه التغييرات يُمكن أن يَترتَّبَ عليها جُزيئات ذات خواصَّ مُختلِفةٍ مثل التوزيع الخلوي أو التفاعُلية. ولعلَّ من الأمثلة المُهمَّة على ذلك تعديل شظية الزانثينون في الفلوروسين؛ فعلى الرغم من استخدام الفلوروسين في تصوير الخلية من الداخل، فإنه لا يستطيع النَّفَاذ إلى غشاء الخلية! والخدعة تكمُن في أسْتَرَةِ جُزء الزانثينون (في إشارةٍ إلى كيمياء مجموعة الحماية الخاصة به، مثلما ستدْرُسين هذا العام في الكيمياء العضوية)، ممَّا ينتُج عنه شكل مُحايد وأكثرُ حبًّا بكثيرٍ للدهون (شكل ٨-٢). ثَمَّة أُلفة بين المُركَّبِ المُحبِّ للدُّهون واللبيدات، كما أن غشاء الخلية يكون عبارة عن طبقةٍ ثنائية من اللبيدات. ونتيجة للأسْتَرة، يستطيع الفلوروسين أن يَعبُر غشاء الخلية، وبمجرَّد دخوله الخلية، تقوم إنزيمات تُسمَّى إنزيمات الإستيراز بتحليل روابط الإسْتر بالماء وينطلق الفلوروسين غير المُعدَّل. وتعمل هذه التفاعُلات البسيطة التي تَستهدِف تكوين رابطة الإستر وتحليلها المائي على توفير وسيلة خفية لتوصيل جُزيءٍ غير نافذٍ إلى داخل الخلية.

إذا نظرتِ في دليل شركة «مولكيولار بروبس»، سوف تَرَين أن عددًا من جُزيئات الفلوروفور ذات الجُزيئات الصغيرة تُباع كمُحدِّداتٍ للعُضيات. على سبيل المثال، يُعزَل الصباغ الأحمر ميتو تريكر بواسطة الميتوكوندريا، بينما يتمركَز الصباغ الأخضر ليسوتريكر في الجسيمات الحالَّة. أما الهوكست، فهي صبغة خاصة تُستخدَم لتلوين نواة الخلية، وهي تُوفِّر وسيلةً لدراسة الشكل النووي الذي يُعدُّ مُؤشِّرًا على سلامة الخلية. على سبيل المثال، تُظهِر الخلايا غير السليمة والمُحتضِرة نُويات مُتكاثِفة، بينما الخلايا السليمة لها نُويات ذات شكلٍ بيضاوي نوعًا ما.

بالإضافة إلى توفيرها واسِمات فلورية، نجِد للفلوروفورات ذات الجُزيئات الصغيرة أيضًا تطبيقات في التعرُّف على الحلائل الحيوية. وغالبًا ما تُسمَّى جُزيئات الفلوروفور

هذه دلالات، أو كاشفات، أو مُستشعِرات. وقد أُعلِن عن الكثير من الجُزيئات الفلورية الصغيرة التي تُراقِب تغيُّر الرقم الهيدروجيني، والأنشطة الإنزيمية، والحلائل (جُزيئات حيوية صغيرة مِثل البيروكسيد، وغازات مثل أكسيد النيتريك) في مَزرعة الخلية. وتحتوي العديد من هذه الكاشفات على جُزيئات الفلوروفور، مثل الفلوروسين، والرودامين وثُنائي بيروميثان البورون. في رَسالتي للدكتوراه قمتُ بربْطِ مُتمخلِبات أيونات فلزية بالفلوروسين واستخدمتُها للكشف عن الزنك في الخلايا الحية ونَسيج المخ. وتعمل بعض المُختبَرات الأكاديمية بنشاطٍ على تصميم مُستشعِرات فلورية جُزيئية صغيرة مُتوافِقة حيويًّا، من ضِمنها تلك المُختبرات الخاصة بالأستاذ ستيفن جيه ليبارد بمعهد ماساتشوستس للتكنولوجيا، والأستاذ كريستوفر فارني بمعهد جورجيا التقني، والأستاذ كريستوفر آر تشانج بجامعة كاليفورنيا في بيركلي، والأستاذ كازونوري كويد بجامعة بطرسبرج، ومركز أبحاث التصوير الجُزيئي بمدرسة هارفارد الطبية. كذلك تُوجَد مُختبرات كثيرة أخرى حول العالَم تعمل على تصميم المُستشعِرات الفلورية الجُزيئية الصغيرة. إذا ألقيتِ نظرةً على مُحرِّك بحث للمراجِع العلمية على شبكة الإنترنت مثل PubMed (وأحثُّك على ذلك)، سوف تجِدِين على الأرجح عشرات الدَّوريَّات والمقالات التي تتناوَل هذا الموضوع العام، وسوف تعرفين أيضًا أن المُستشعِرات الفلورية لا تقتصِر بأيِّ حالٍ من الأحوال على التصوير البيولوجي؛ إذ يُوجَد فَيض من الاستخدامات الأخرى لهذه الجُزيئات، ولكنِّي عليَّ الاحتفاظ بمِثل هذه القصص لوقتٍ آخر!

(٣) توسيم مُحدِّد المكان للبروتينات بواسطة جُزيئات التصوير الصغيرة

آمُل أن أكون قد أقنعتُكِ بأن الجُزيئات الفلورية الصغيرة مُفيدة حقًّا للتصوير البيولوجي. ومع ذلك، فهي لا تخلو من القيود؛ فغالبًا ما قد يكون من الصعب التنبُّؤ بسلوك جُزيءٍ صغيرٍ في مزرعة الخلية، هل سيخترِق غشاء الخلية؟ إذا كان الأمر كذلك، أين سيذهب؟ وإذا لم يكن كذلك، أنستطيع إدخال تعديلات تركيبية لإعطائه نَفاذِيَّة (كما مع أسْتَرة الفلوروسين)؟ من المشاكل التي تكتنِفُ الكثير من الفلوروفورات ذات الجُزيئات الصغيرة أنها تتمركَز تلقائيًّا في الخلايا، أو يُعاد توزيعها في الخلايا، أو حتى تتسرَّب من الخلايا بمرور الوقت. وهذه السلوكيات يُمكن أن تكون مشكلة، حسب طبيعة التجربة وبروتوكول التصوير. لكِ أن تتخيَّلي الحاجة إلى إجراء تجربة تصوير تمتدُّ على مَدار يوم

كامل باستخدام صبغة تتسرَّب من الخلايا بعد ساعاتٍ قليلة فقط! لحُسن الحظِّ أنَّ عددًا من الكيميائيين قد ابتكروا طرُقًا لحلِّ هذه المُشكلة.

عكفتْ مجموعاتٌ بحثٍ عديدة على التَّعامُل مع المشاكل المُتعلِّقة بتمركُز الفلوروفور وحركته من خلال تطوير طُرقٍ تُنشئ رَوابط تَساهُمية في أماكنَ مُحدَّدة تربِط المَجسَّات الفلورية بالبروتينات داخل أو خارج الخلايا (شكل ٨-٣). تعتمِد هذه الطرق عمومًا على ربط مجسٍّ جُزيئي صغير ذي مجموعة تفاعُلية بببتيد أو بروتين مُحدَّد مُفرَز في الموقع الخلوي المرغوب (كما يحدُث مع مُترافِقات البروتين الفلوري الأخضر التي ذكرتُها، حيث استخدمتُ تقنيات الأحياء الجُزيئية في هذا العمل). ونظرًا لتكوُّن رابطة تَساهُمية بين البروتين أو الببتيد والواسِم، لا تستطيع الصبغة أن تنتشِر في الخلية تلقائيًّا ودون تحكُّم. يُوصَف التَّوسيم هنا بأنه «مُحدِّد الموقع»؛ نظرًا لعدم حدوث التفاعل الكيميائي إلا في مَوضع وجود البروتين أو الببتيد المُفرَز، على فرْض عدَم وجود تفاعُلات جانبية.

كان لمجموعة الأستاذ روجر تسيان الريادة في ابتكار طريقةٍ تَستخدِم جُزيئًا صغيرًا تُسمَّى FLAsH (شكل ٨-٣)، وهو مُركَّب فلوري مُكوَّن من ذرَّتَين من الزرنيخ (حيث FL ترمُز للفلوروسين، وAs للزرنيخ). يتميَّز الزرنيخ بمُستوًى عالٍ من الأُلفة مع بقايا الثيول (حيث SH– ترمُز لمجموعة الثيول). يتفاعل FLAsH مع تتابُع ببتيد رُباعي السيستين Cys-Cys-X-X-Cys-Cys ليُعطي روابطَ تَساهُمية (حيث ترمُز Cys إلى حمض السيستين الأميني، فيما ترمُز X لأي حمضٍ أميني آخر، ويفضَّل حمض برولين جليسين، فيما تعني الواصلات الصغيرة بين الرموز أن هذه الأحماض الأمينية مُرتبطة معًا بروابط ببتيدية). يُمكن دمج هذا التسلسُل للأحماض الأمينية الستة، والذي يُسمَّى «واسمًا»، مع أحد البروتينات وتُفرَز في مواضِعَ مُحدَّدة داخل الخلايا. ويُعدُّ FLAsH جُزيئًا قابلًا للنَّفاذ إلى الخلية؛ ومن ثَمَّ يستطيع الارتباط بتتابُع ببتيد رُباعي السيستين ليُعطي واسِمًا فلوريًّا مُتصلًا تَساهُميًّا. ومنذ بدْءِ استخدامه في أواخر التسعينيات من القرن العشرين، جرى تحضير مُضاهيات لجُزَيء FLAsH ذات أطوالٍ مَوجية مُختلفة للاستثارة والانبعاث، و/أو ذات مجموعات تفاعُلية إضافية لاستخدامها في تطبيقاتٍ أخرى. غير أنَّ لطريقة FLAsH بعضَ العيوب، كشأن مُعظم الطُّرق الأخرى. فنجِد أن النشاط التفاعُلي لِمُركَّب الزرنيخ الثنائي لا يقتصِر كليةً على التتابُع Cys-Cys-X-X-Cys-Cys. فالزرنيخ عنصرٌ مُحبٌّ للثيول، ونتيجة لذلك، يُمكن لجُزيء FLAsH أن يتفاعَل على نحوٍ غير مُحدَّدٍ مع البقايا الأخرى للسيستين في الخلية؛ ومن ثَمَّ يُمكنه أن يَسِم الكثير من البروتينات

فلوروفور

متراف ٤′-فسفوبانتيثينيل-فلوروفور
(طريقة للتوسيم PCP/Sfp)

مجموعة ثنائي الزرنيخ التفاعلية للتوسيم

فلوروسين

FLAsH

(أ)

جزء بنزيل جوانين (التعرف على AGT)

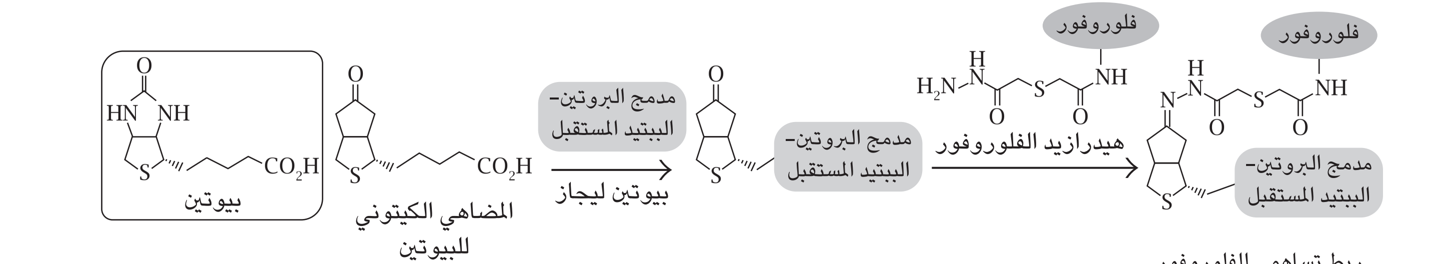
فلوروفور

متراف بنزيل جوانين-فلوروفور

AGT

ربط تساهمي للفلوروفور ببروتين AGT

(ب)



(ج)

شكل ٨-٣: أمثلة لجُزيئاتٍ صغيرة تُستخدَم في طُرق التَّوسيم في موقعٍ مُحدَّد. (أ) يوضِّح بِنية جُزيء FLAsH ومُترافق ٤′-فوسفوبانتي ثينيل-فلوروفور. (ب) بِنية مُترافِق بنزيل جواندين-فلوروفور، ومُخطَّط للرَّبط التَّساهُمي للفلوروفور AGT. (ج) تركيب البيوتين والمُضاهي الكيتوني للبيوتين. كما يُوضِّح الرَّسْم رَبْطًا لمُضاهي الكيتون بمدمج البروتين-الببتيد المُستقبِل والتفاعُل اللاحِق مع هيدرازيد الفلوروفور لإنشاء الرَّبط التَّساهُمي للفلوروفور.

داخل الخلية، ممَّا يترتَّب عليه فَلْوَرة في الخلفية، وهو ما قد يُؤدِّي إلى تعقيد عملية تحليل البيانات.

لذلك وُضِعَتْ خططٌ عديدة للتغلُّب على التَّوسيم غير المُحدَّد في الخلايا الذي ينشأ عن التفاعُلات الجانبية للفلوروفور مع الجُزيئات الحيوية الأخرى. ومِثل طريقة FLAsH، تَستخدِم هذه الطُّرق واسِماتٍ من بروتينات أو ببتيدات صغيرة، وتندمج هذه الواسمات مع أحد البروتينات وتُفرَز في نِقاط التمركُز الخلوية المرغوبة. بعد ذلك، يُدخل فلوروفور يحتوي على جُزء تَفاعُلي قادر على الارتباط تَساهُميًّا بالواسم ومن ثَمَّ يتحقَّق التَّوسيم المُحدَّد المَوقِع. ثَمَّةَ عاملان مُهمَّان في تطوير هذه الطرق هما (١) حجم الواسم. (٢) انتقائية الربط. ومن المُسلَّمات العامة في هذا الصدد أن الواسم الصغير يكون أفضل من الواسم الكبير؛ لأن الحجم الصغير أقلُّ عُرضةً لإحداث اضطراب بليغ للنظام البيولوجي. كذلك يُعدُّ التفاعُل البالغُ الانتقائية الذي يُوفِّر الرَّبط التَّساهُمي بين الواسم والواسم الفلوري أمرًا مُهمًّا لتجنُّب التوسيم غير المُحدَّد وفلورة الخلفية.

ثَمَّة طريقة تستعين بواسم بروتيني، قادمة من مُختبَر الأستاذ كاي جونسون بسويسرا. يُفرِز البشر بروتينًا يُسمَّى O^6-alkylguanine-DNA transferase (أو اختصارًا AGT). لهذا البروتين دَور في إصلاح الحمض النووي، ويَنقل مجموعة الألكيل من ركيزته — O^6-alkylguanine-DNA — إلى واحدٍ من بقايا السيستين المُتخلِّفة منه نقلًا لا انعكاسيًّا. ونتيجة لذلك، تُصبِح مجموعة الألكيل الواقِعة أصلًا داخل الحمض النووي مُرتبِطَة تَساهُميًّا ببقايا السيستين في البروتين AGT. وقد وجَدَ الباحِثون في مُختبَر جونسون أن AGT سوف يتلقَّى كثيرًا من الجُزيئات الصغيرة المُخلَّقة كركائز إذا رُبِط جُزء benzylguanine-O^6 (BG)، وفيها تلك المُحتوية على جُزيئات الفلوروفور، مثل الفلوروسين والرودامين (شكل ٨-٣). عند توظيف مُترافِق الفلوروفور-بنزيل جوانين، يُصبح الفلوروفور مُرتبطًا تَساهُميًّا بـ AGT الذي يُمكن أن يُفرِز بإفراطٍ في الخلايا المُنزرِعة، وباستخدام عِلم الأحياء الجُزيئية لإدخال تَسلسُلات توجيهية، يُمكن توجيه إفرازه إلى السَّيتوبلازم، والعُضيات، والغشاء الخلوي. وتُؤدِّي المُعالَجة اللاحِقة للإفراز المُفرِط لبروتين AGT من قِبَل الخلايا المُنزَرِعة مع مُترافِقات الفلوروفور-بنزيل جوانين إلى ربط تَساهُمي للفلوروفور وتَوسيم مُحدَّد الموقع. ومُؤخَّرًا استُخدِمت هذه الطريقة لتمركُز مُستشعِرات الزنك (الثنائي) والكالسيوم (الثنائي) في مَوقِعٍ مُحدَّد داخل الخلايا. من العيوب المُحتمَلة لهذه الطريقة أن حجم واسم AGT؛ حيث AGT > ٢٠٠ حمض

أميني، أكبرُ بكثيرٍ من تَتابُع رُباعي السيستين المُستخدَم للتوسيم بواسطة جُزيء FLAsH. كذلك قد يؤدي البروتين AGT الداخلي المَنشأ إلى تعقيد الأمور ويتسبَّب في حدوث فلْوَرة خلفية؛ نظرًا لإفراز خلايا الثدييَّات لبروتين AGT.

ثمة طريقة أخرى قادِمة من مَعمل الأستاذ كريستوفر تي والش بمدرسة هارفارد الطبية. يدرُس مُختبَر والش التخليق الحيوي للمُنتجات الطبيعية (والمُنتجات الطبيعية هي جُزيئات صغيرة من خلق الطبيعة). ما العلاقة بين تخليق المُنتجات الطبيعية والتصوير الخلوي؟ على غِرار طريقة AGT؛ حيث يُستخدَم بروتين لإصلاح الحمض النووي، يتَّضِح أنَّ بعض البروتينات الداخلة في تجميع المُنتَج الطبيعي تكون مُفيدة لتَوسيم سطْح الخلية. فبروتينات حامِلة الببتيد PCPs هي مجالات تضمُّ من ٨٠ إلى١٢٠ حمضًا أمينيًّا تتألَّف من مُركَّبات مُصطنعة من الببتيد اللاريبوزومي، والتي هي عبارة عن مُعقَّدات ضخمة بروتينية تَستخدِمُها العديد من الفصائل الميكروبية، مثل بكتيريا الزائفة والمتسلْسِلة، تُستخدَم للتصنيع الحيوي للمُنتَجات الطبيعية من المُركَّبات الطليعية الشائعة للحمض الأميني. سوف يُنشئ إنزيم يُسمَّى ٤′-فوسفوبانتيثينيل ترانسفيراز رابطةً تَساهُميةً بين جُزء الفوسفوبانتيثينيل من الإنزيم المُرافق A ببقايا مُحدَّدة من مُركَّب السيرين في مجال البروتين حامل الببتيد. ويستطيع أحد إنزيمات فوسفوبانتيثينيل ترانسفيراز، وهو إنزيم Sfp يأتي من ميكروب يُسمَّى العَصوية الرقيقة، نقْلَ مُترافقات ٤′-فوسفوبانتيثينيل-فلوروفور إلى مجالات البروتين حامل الببتيد. وكما قد تُخمِّنين، يَسمح هذا الاختلاط لإنزيم Sfp ومُترافِقات ٤′-فوسفوبانتيثينيل-الفلوروفور (شكل ٨-٣) باستخدامهم لوَسْم مُدمجات البروتين؛ البروتين حامل الببتيد. وكما ذكرت أعلاه، تضمُّ مجالات البروتين حامل الببتيد من ٨٠ إلى١٢٠ حمضًا أمينيًّا، ممَّا يجعلها أصغر من واسم AGT، وإن ظلَّتْ كبيرةً نسبيًّا. وللتغلُّب على هذا القصور المُحتمَل، حدَّدت مجموعة والش واسِمًا قصيرًا لبقايا ١١-ببتيد والذي يُعدُّ ركيزة إنزيم Sfp. ونتيجة لذلك، يتعيَّن إدخال ١١ حمضًا أمينيًّا إضافيًّا فقط في أي بروتين من أجل توسيمه. أما على صعيد التصوير الخلوي، فيقتصِر استخدام هذه المَنهجية على سطح الخلية؛ نظرًا لأن إنزيم Sfp ومُترافقات ٤′-فوسفوبانتيثينيل-فلوروفور لا تستطيع أن تَنفُذَ إلى الخلية. مع ذلك، يُوجَد كثير من التطبيقات لتَوسيم البروتينات على سطح الخلية؛ وقد كانت هذه الطريقة تُستخدَم للتوسيم الفلوري لِمُستقبِل الترانسفيرين.

سأخبِرُكِ بطريقةٍ أخرى من طرق التَّوسيم تُستخدَم في دراسات تصوير الخلية. تُتيح هذه الطريقة، التي طوَّرَتْها الأستاذة أليس واي تينج بمعهد ماساتشوستس للتكنولوجيا،

تَوسيم سطح الخلية وتَستخدِم إنزيم بيوتين ليجاز من بكتيريا الإشريكية القولونية. يَعمَل هذا الإنزيم على تحفيز ربط البيوتين بإحدى بقايا حمض الليسين المُدمَجة في بقايا ١٥-ببتيد يُسمَّى «الببتيد المُتقبِّل». أظهر مُختبر تينج أيضًا أن إنزيم بيوتين ليجاز يَستقبِل مُضاهيًا كيتونيًّا مُصطنعًا للبيوتين كركيزة (شكل ٨-٣). تغيب المجموعات الوظيفية للكَيتون من الجُزيئات الحيوية مثل الدهون، والبروتينات، والسُّكريات، وتتفاعل مع الهيدرازيدات. ونتيجة لذلك، يُمكن إضافة هيدرازيد فلوروفور آخَر إلى مَزرعة الخلية بمُجرَّد ارتباط المُضاهي الكيتوني للبيوتين تَساهُميًّا بالببتيد المُتقبِّل المُفرز على سطح الخلية، وسوف يتفاعَل فقط مع المُضاهي الكَيتوني لتوفير ربطٍ مُحدَّد المَوقع للفلوروفور. وعلى غِرار طريقتَي FLAsH وPCP/Sfp، تستعين هذه الطريقة بواسِمٍ ببتيدي صغير نسبيًّا. وعلى عكس الطرق التي يُربط فيها واسِمُ الفلوروفور في خطوةٍ واحدة، تتطلَّب طريقة البيوتين ليجاز حدُوثَ تفاعُلَين لدمْج واسِمِ الفلوروفور: (١) ربْط مُحفِّز بواسطة إنزيم بيوتين ليجاز للمُضاهي الكيتوني للبيوتين. (٢) تفاعُل الكَيتون مع مِجسِّ الفلوروفور-هيدرازيد. وينبغي أن أُشير إلى أن الركيزة الطبيعية لإنزيم بيوتين ليجاز، ألا وهي البيوتين، تُوفِّر وسيلةً أخرى لرَبْط مُحدَّد المَوقع للفلوروفور. ويُعدُّ الستربتافيدين من البروتينات التي تَتَّسِم بأُلفة عالية للغاية مع البيوتي، ويُمكن أن يكون مُترافِقًا مع أشياء كثيرة، من بينها الفلوروفورات والنِّقاط الكمومية (النقاط الكمومية هي بلُّورات نانوية شِبه مُوصِّلة تُعطي انبعاثًا فلوريًّا لامعًا). عقبَ الرَّبط المُحفَّز بإنزيم البيوتين ليجاز للبيوتين مع الببتيد المستقبل، يُمكن إضافة مُترافِقات الستربتافيدين لدمْج وَاسِمٍ ما عَبْر تفاعُل البيوتين مع الستربتافيدين. وقد استخدَم مُختبر تينج هذه الطريقة في دراسات التصوير الفلوري للأعصاب؛ حيث وُسِم مُستقبِل حمض AMPA (اختصار الألفا أمينو-٣-هيدروكسي-٥-ميثيل-٤-أيزوكسازول حمض البروبرينوك) بواسطة النِّقاط الكمومية.

أتمنَّى أن تكون هذه الأمثلة الأربعة قد أعطتْكِ فكرةً عن الطُّرق الإبداعية والمُتنوِّعة التي طوَّرَها الكيميائيُّون لرَبْط الواسِمات الفلورية تَساهُميًّا وفي موقعٍ مُحدَّد من أجل أغراض التصوير الخلوي. سوف يكون مُثيرًا أن ترَي كيف تُوظَّفُ هذه المَنهجِيَّات في الدراسات المستقبلِية لظواهرَ بيولوجية، مثل تأشير الخلية، والفسيولوجيا العصبية، وسيكون مُثيرًا أيضًا أن نعرِف كيف يُقرِّر الكيميائيُّون التَّعامُل مع تحدِّي التحكُّم في

التمركُز المِجسِّي. ونظرًا لتركيزي على الفلوروفورات الصغيرة الجُزيئات، ينبغي أن أُشير كذلك إلى أن هذه الطُّرق يُمكن أن تُستخدَم لربط «أشياء» أخرى مثل النقاط الكمومية، أو مجسَّات الأُلفة، أو جُزيئات صغيرة أُخرى ربما تكون ذات أهمية.

(٤) التصوير بالرنين المغناطيسي

لِنَدَعِ الفلْوَرة جانبًا قليلًا الآن. إن التصوير الخلوي لا يقتصِر على الطُّرق القائمة على الفلورة، والكيميائيُّون يُساهِمون أيضًا في تطوير تقنيات تصوير بديلة، مثل التصوير بالرنين المغناطيسي. هل فكَّرتِ كيف قد تؤثِّر الكيمياء على تقنية التصوير بالرنين المغناطيسي بعد حادثة الدرَّاجة ورحلتك اللاحِقة إلى الطبيب الصيف الماضي؟ إذا كانت الإجابة لا، فلتُعيدي التفكير ثانية!

كما مع تَجربتك في جَرْح ركبتك، كثيرًا ما يُستخدَم التصوير بالرنين المغناطيسي في الطبِّ التشخيصي؛ فهو تقنية غير إشعاعية وغير باضِعة، ممَّا يجعلها مثالية للطبِّ السريري. تَعتمِد هذه التقنية على الفروق أو «التباين» في الرنين المغناطيسي النووي التي تحدُث في مواضِعَ مُختلِفةٍ في العَيِّنة. سوف تتعرَّفين على الرَّنين المغناطيسي النووي في الكيمياء العضوية هذا العام، والتصوير بالرَّنين المغناطيسي قائم على هذه المبادئ. إيجازًا، سوف يكون للبروتونات المُختلِفة في الجسم (بروتونات جُزيئات الماء عمومًا) مَجالات مغناطيسية مُختلفة مُرتبطة بها اعتمادًا على الوسط المُحيط بها، وهذه الفروق سوف تُحدِث تغييراتٍ في إشارة الرنين المغناطيسي؛ ففي المُخ، مثلًا، يُمكن للرنين المغناطيسي أن يُميِّز المادة البيضاء عن الرمادية. ولكن أحيانًا ما يكون حَسْم الملامح التشريحية المُختلِفة أو الخلايا غير مُمكِن بواسطة الرنين المغناطيسي فقط. وفي هذه الحالات، لا بُدَّ من الاستعانة بـ «عوامل تَبايُن» من أجل الحصول على أشعَّة رنين مغناطيسي غَنيَّة بالمعلومات. وغالبًا ما تكون عواملُ التبايُن عبارة عن جُزيئات صغيرة مُصطنعة أو عبارة عن جُسيمات أكسيد الحديد النانوية، وينبغي أن تُغيِّر خواصَّ الرنين المغناطيسي النووي لجُزيئات الماء. بعد ذلك، سوف يكشِف مسح الرَّنين المغناطيسي التغيُّرات في خواصِّ الرنين المغناطيسي النووي لجُزيئات الماء في العضو أو النسيج أو الجسم، والتي تَنتُج من استخدام عامل التَّبايُن. ونظرًا لأن عوامل التبايُن تُطبَّق على المرضى، فلا بُدَّ أن تكون مُتوافِقة بيولوجيًّا (أي أن تكون ذات سُمِّيَّة أقل، وقابِلية للذَّوبان في الماء، وتُفرز سريعًا ... إلخ).

تحتوي الكثير من عوامل التبايُن ذات الجُزيئات الصغيرة للرَّنين المغناطيسي على أيونات اللانثانيد. وغالبًا ما يُطلَق على اللانثانيدات العناصر «الأرضية النادِرة»، وتشمل العناصر من ٥٧ إلى ٧١ من عناصر الجدول الدوري. تُعدُّ اللانثانيدات، والجادولينيوم (الثلاثي) خاصة، مُفيدة للتصوير بالرنين المغناطيسي؛ نظرًا لُملاءمة خواصِّها الإلكترونية والمغناطيسية للتكنولوجيا. سوف يرتبِط أيون الجادولينيوم بمُتَمَخلِب (وهو جُزيء فلزي تَناسُقي) يُضفي أيَّ عددٍ من السِّمات — كقابلية الذَّوَبان في الماء، والتمركُز داخل الخلية، والخواصِّ المغناطيسية، وما إلى ذلك. ولعلَّ من أهمِّ سِمات العديد من عوامل التبايُن القائمة على الجادولينيوم أنَّ جُزيء الماء يرتبِط تَناسقيًّا بمركز الجادولينيوم. وبِمُجرَّد أن يُصبِح جُزيء الماء هذا في الوسط الحيوي، يُمكِن أن يتبادَلَ مع جُزيئات الماء الأخرى في البيئة المُحيطة، وينشأ عن هذا التبادُل تَغيُّر الرنين المغناطيسي الحيوي لجُزيئات الماء في المَوقِع مَحلَّ الاهتمام؛ ومن ثَمَّ توليد إشارة الرنين المغناطيسي. ومن بين المُختبرات الأكاديمية التي تعكُف على تخليق ودراسة عوامل تبايُن الرنين المغناطيسي المُحتوية على اللانثانيد مُختبر الأستاذ توماس ميد بجامعة نورث ويسترن، والأستاذ كينيث رايموند بجامعة كاليفورنيا في بيركلي.

غالبًا ما تُستخدَم ربيطات عديد الكربوكسيلات الأميني مع عوامل تَبايُن الرنين المغناطيسي القائمة على الجادولينيوم، والبعض منها يُستخدَم طبيًّا اليوم (شكل ٨-٤). وتُعدُّ هذه الربيطات خيارات جيدة؛ لأنها تُعطي مُعقَّدات ثابتة للغاية (حيث يرتبِط عديد الكربوكسيلات بمركز الجادولينيوم) مع سُمِّيَّة مُنخفِضة. أحد عوامل التبايُن ذات البِنية البسيطة جادولينيوم-ثنائي أمين الإيثلين رُباعي حامِض الخلِّيك Gd–DOTA، والذي أعطَتْ تعديلاته مُعامِل تَبايُن للرنين المغناطيسي ذا خواصَّ أو وظائفَ إضافية. على سبيل المثال، قام مُختبر ميد بربط سيترويد RU-486 تساهُميًّا مع Gd–DOTA. ويرتبِط الستيرويد انتقائيًّا بمُستقبِل البروجيسترون (سيترويد). كذلك بُذِلت جهود لرَبْط الفلوروفلورات بـ Gd–DOTA وعوامل تبايُن أخرى. تُتيح هذه النوعية من المُترافِقات تصوير عَيِّنةٍ واحدة باستخدام تقنيتَي الفَلْوَرة والرنين المغناطيسي، وهو ما يُمكن أن يكون ذا فائدة في تحديد الأورام واستئصالها جِراحيًّا.

بالإضافة إلى الجادولينيوم، تُعدُّ جُسيمات أكسيد الحديد النانوية والجُزيئات الصغيرة المُحتوية على المنجنيز مُفيدة في التصوير بالرَّنين المغناطيسي في الوسط الحيوي. يُوجَد أيضًا اهتمامٌ كبير بتصميم مُستشعِرات قائمة على الرَّنين المغناطيسي. وعلى غِرار المُستشعِرات

شكل ٨-٤: بِنية ربيطة DOTA ومُترافِق ستيرويد–DOTA. يربِط DOTA الجادولينيوم بذرَّات النيتروجين الثلاثية الأمينات الأربع وذرَّات الأكسجين الكربوكسيلية الأربع، مُوفِّرًا بذلك مَوقعًا مَفتوحًا لجُزيء ماء لتكوين روابط تناسُقية.

القائمة على الفَلْوَرة، يُمكِن استخدام مُستشعِرات الرَّنين المغناطيسي لرصْد أو اكتِشاف أي تَغيُّر يطرأ على الرقم الهيدروجيني، والأيونات الفلزية (الكالسيوم، والزنك، والنحاس)، والنشاط الإنزيمي، وغير ذلك من الظواهر البيولوجية الأخرى.

(٥) الطب النووي واستخدام النشاط الإشعاعي للتصوير

في الختام، دَعينا نتناوَلُ بعض الجُزيئات الصغيرة التي تُستخدَم في الطبِّ النووي ونذكُر أيضًا بعض التَّحدِّيات الخاصَّة التي تُواجِهُ الكيميائيين في هذا المجال. يَنطوي الطبُّ النووي على استخدام النظائر المُشعَّة في كشْفِ المَرَض وعِلاجه. فيما يَتعلَّق بعملية الكشف، يُمكِن توظيف «المُقتفِيات» المُشعَّة لتوفير صُورٍ للجسم والأعضاء والأنسجة المريضة. وأودُّ أن أُحدِّثك قليلًا عن المُقتفِيات المُشعَّة وتصنيعها. فلقد قدَّم الكيميائيُّون، وما زالوا، إسهاماتٍ عظيمة في هذا المجال.

هل سمعتِ عن الكارديولايت (شكل ٨-٥)؟ ربما ذَكَره أستاذك في مادة الكيمياء التمهيدية كمُركَّبٍ تَناسُقي له تطبيقات في الطب. إنه عامِلٌ مُشعٌّ لتصوير القلب ويحتوي على النظيرِ المُشعِّ التكنيشيوم ^{99m}Tc (حيث m تعني «شِبه مُستقِر»)، ويُعدُّ مثالًا رائعًا يُوضِّح كيف يُمكن تطبيق الكيمياء غير العضوية الأساسية في التصوير الحيوي. اكتشَفَ هذا المُركَّب الأستاذ آلان ديفيدسون، أستاذ الكيمياء المُتفرِّغ بمعهد ماساتشوستس

شكل ٨-٥: جُزيئات صغيرة مُستخدَمة في الطبِّ النووي.

للتكنولوجيا. يرتبِط مركز التكنيشيوم في الكارديولايت تَناسُقيًّا في نَمَط ثُماني الأوجه بستِّ ربيطاتٍ من السيانيد CN^-، يحتوي كلٌّ منها على مجموعة ألكيل لجعل الجُزيء مُحبًّا للدهون بدرجةٍ كافية. ونظير التكنيشيوم المُشع ^{99m}Tc هو باعِث لجُسيمات جاما، وله عُمر نِصفي يبلُغ حوالي ستِّ ساعاتٍ فقط. وعُمر النصف هو مِقدار الزمن الذي يَستغرِقه التكنيشيوم المُشع، أو أي عنصرٍ مُشع، ليَفقِد نِصف كمية إشعاعِه الأصلي. ولهذه الخواصِّ أهمية من منظور الطبِّ العلاجي؛ لأن إشعاعات جاما يُمكن كشفُها بسهولةٍ عن طريق التصوير بالأشعة السينية، وبسبب قِصَر فترة عُمر النصف، لا يَمتدُّ النشاط الإشعاعي طويلًا في الجسم. على الجانب الآخر، تخلُق هذه السِّمات بعضَ التحدِّيات المُهمَّة للكيميائي الساعي لتحضير مُستحضَراتٍ تشخيصية جديدة قائمة على التكنيشيوم! أول هذه التحدِّيات أنَّ إعداد مُركَّب باستخدام موادَّ مُشعَّةٍ وسامَّة يتطلَّب احتياطاتٍ مُعيَّنة لتجنُّب التعرُّض المُباشر لها. بالإضافة إلى ذلك، ينبغي الانتهاء من إعداد أيِّ مُركَّب كيميائي سريعًا جدًّا؛ لأنَّ فترةَ العُمر النِّصفي للتكنيشيوم المُشع ^{99m}Tc قصيرة جدًّا. ومِن العار أن يتحلَّل المُقتفِي قَبل استعمالِه على المريض! إذن ما الذي يستطيع أن يَفعله كيميائي تجريبي للتغلُّب على هذه المشاكل؟ إذا نظرْنا إلى الجدول الدوري، نرى أن التكنيشيوم TC هو عُنصر من عناصر المجموعة السابعة ويقَع بين المنجنيز Mn والرينيوم Re. ويُعدُّ الرينيوم أكثرَ ثَباتًا بكثيرٍ من التكنيشيوم ومُضاهِيًا جَيدًا له. فيستطيع المُتخصِّصون في الكيمياء التَّخليقية أولًا إعداد نماذجَ لعوامِل التصوير الجديد القائم على التكنيشيوم باستخدام

الرينيوم. وبعدَ الوصول للمُستوى الأمْثَلِ في التَّركيب والتَّنقِية بواسطة التكنيشيوم المشع، يُمكن تَكرار تركيب المُستحضَر بنظير التكنيشيوم لتوليد المُقتفي الجديد.

لا تقتصِر تقنيات التصوير في الوسط الحيوي المُستخدَمة في الطبِّ النووي على استخدام التكينشيوم؛ إذ يُوجَد نَواةٌ مُهمَّة أخرى للتشخيص هي الفلورين المُشِع ^{18}F. يُستخدَم هذا النَّظير كمُقتَفٍ في التصوير المَقطعي بالإصدار البوزيتروني. ومثل التكنيشيوم المُشع ^{99m}Tc يُصدِر الفلورين المُشع ^{18}F إشعاعات جاما، وعُمره النِّصفي قصير جدًّا؛ إذ يبلُغ حوالي ساعتَين؛ ولذلك يجِب توليد النظير المُشعِّ باستخدام جهاز سيكلوترون (مُسرِّع دَوَراني) قريب للغاية من وِحدة التصوير الطبي. ومن المُستحضَرات التشخيصية المُهمَّة التي تحتوي على الفلورين المُشع (^{18}F) ٢-فلورو-٢-دي-أوكسي-دي-جلوكوز (فلوروديوكسي جلوكوز، شكل ٨-٥)، ويُستخدَم لكشْفِ الآفات السَّرَطانية. فَخَلايا السَّرَطان تتطلَّب كميَّاتٍ كبيرة من الجلوكوز؛ ومن ثَمَّ سوف تمتصُّ — وتُمثِّل غذائيًّا — كمًّا كبيرًا من الفلوروديوكسي جلوكوز أكثر من الخلايا الطبيعية المُحيطة، وهذا الاستهلاك المُتفاوت سوف يُفسِّر التبايُن الملحوظ في صورةِ الأشعة المَقطعية للوَرَم.

ما المطلوبُ لتطوير مُقتفِيات إشعاعيَّة تحتوي على الفلورين المشع ^{18}F وكيف يُمكِن للكيميائيين المُساهَمة في ذلك؟ نظرًا للقِصَر الحادِّ للعمر النِّصفي للفلورين المُشع، يجب إدخاله إلى المُركَّبات الطليعية للمُقتفِي المُشع بكفاءة عالية وفي مرحلةٍ مُتأخِّرة جدًّا (إن لم تكن المرحلة النهائية!) من عملية التركيب. وإحدى الطُّرق لإدخال الفلورين المُشع ^{18}F في جُزيء عضوي تكوين رابطة C—F، لكن هذه الكيمياء خادِعة جدًّا ولم تُسبَر أغوارها نِسبيًّا؛ فعلى عكْس الوَفْرة المُتاحة في التفاعُلات المعروفة التي تعمَل كوسيطٍ في تكوين روابط C—C وC—N وC—O (سوف تتعرَّفين على بعضها هذا العام في الكيمياء العضوية)، تُوجَد طُرق قليلة لخلْق روابط C—F وبعضها ليس فعَّالًا للدرجة؛ لهذا فمن الأهمية بمكانٍ إجراء دراسات جَوهرية على تكوين رابطة C—F، من أجل تطوير جُزيئات تحتوي على الفلورين المُشع ^{18}F من أجل استخدامِها في الطبِّ النووي. ولحُسن الحظ، تُوجَد مَعاملُ عديدة، تشمل مجموعات الأستاذة ميلاني سانفورد بجامعة ميشيجن، والأستاذ توبياس ريتر بجامعة هارفرد، تعكُف على مُواجَهة هذه المشكلة، وتوضيح كيمياء جديدة مُثيرة في الوقت نفسه. على سبيل المثال، أفادت كِلتا المجموعتين مُؤخَّرًا بأنَّ مُعقَّدات البالاديوم يُمكن أن تُستخدَم كوسيطٍ لتكوين رابطة C—F.

من واقِع هذه الأمثلة للمُقتفِيات المُشعَّة، آمُل أنكِ الآن تُقدِّرين أن الكيمياء غير العضوية والعضوية الأساسية تُمثِّلان قِيمةً لا تُقدَّر للطب النووي والمُستحضرات التشخيصية. فالكيمياء التي ربما تبدو للوهلة الأولى أبعدَ ما تكون عن مجال التصوير — مثل تكوين روابط C—F — يُمكن أن يكون لها تأثير هائل في هذا المجال.

حسنًا يا أنجيلا، أعتقد أن هذا يكفي في الوقت الحالي. لم أكن أتوقَّع أن هذه الرسالة سوف تَطول هكذا وصار الوقت مُتأخِّرًا، والمقهى الذي أجلس فيه على وشْكِ الإغلاق. كما ذكرتُ في السابق، لقد قررتُ أن أُباشِر أبحاثي بعد الدكتوراه بعيدًا عن مجال التصوير، ولكنِّي آمُل أن أكون قد أقنعتُكِ بأن مجال التصوير الخلوي/الجُزيئي مجالٌ مُثير ويُوجَد كثيرٌ من الوسائل للكيميائيين للمُساهَمة فيه. أرجو أن تُبلِّغيني إذا أردتِ أيَّ اقتراحاتٍ لَمراجِع أو قراءات، أتمنَّى أن أراك في التجمُّع العائلي العام القادم، إن لم يكُن قبل ذلك! إذا سافرتِ إلى بوسطن في وقتٍ ما، أرجو أن تُبلغيني؛ سأكون سعيدةً أن آخُذكِ في جولةٍ حول المدينة، وفي المُختَبر بالطبع. خالِص تمنِّياتي لك فيما تبقَّى من فصلك الدراسي، اعمَلِي بجِدٍّ واستمتعي!

إلى اللقاء

ليز

قراءات إضافية

Bottrill, M.; Kwok, L. ; Long, N. J. Lanthanides in magnetic resonance imaging. *Chemical Society Reviews* 2006, *35*, 557–571.

Chen, I. ; Ting, A. Y. Site-specific labeling of proteins with small molecules in live cells. *Current Opinion in Chemical Biology* 2005, *16*, 35–40.

Haugland, R. P. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*, 9th Edition. Molecular Probes, Inc., Eugene, OR 2002. Available at http://www.probes.com.

Johnsson, N. ; Johnsson, K. Chemical tools for biomolecular imaging. *ACS Chemical Biology* 2007, *2*, 31–38.

Nobel Prize Lectures for the 2008 Nobel Prize in Chemistry to Osamu Shimomura, Martin Chalfie, and Roger Y. Tsien. Available at http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2008/index.html.

الفصل التاسع

الكيمياء الحيوية غير العضوية: الحماس تجاه التَّلاعُب بالفلزات

كارا إل برين
جامعة روتشستر

كارا إل برين أستاذ الكيمياء في جامعة روتشستر، بنيويورك. حصلتْ على درجة البكالوريوس في الكيمياء من كلية كارلتون في نورث فيلد، بولاية مينسوتا؛ حيث أجرتْ أبحاثًا مع الأستاذ لين بافنجتون على الرَّنين النووي المغناطيسي للنشوِيَّات. نالتْ درجة الدكتوراه في مُختبَر الأستاذ هاري بي جراي بمعهد كاليفورنيا للتكنولوجيا في باسادينا، بولاية كاليفورنيا، في دراسةِ ارتباط خواصِّ الربيطات الرابطة لبروتينات الهيم المُهندَسة وِراثيًّا. في أثناء عملِها لنَيل شهادتها الجامعية، قضتْ فترةً في مُختبَر إيفانو برتيني بجامعة فلورنسا؛ حيث تعرَّفَتْ على الرنين النووي المغناطيسي للجُزيئات الحيوية البارامغناطيسية، وأكملتْ تدريبها بعدَ نَيل الدكتوراه كزميلٍ للمعاهد القومية للصحة في مُختبر الأستاذ جيرد إن لامار بجامعة كاليفورنيا، بديفيز؛ حيث أجرتْ دراسات الرنين النووي المغناطيسي على بروتينات الحديد–الكبريت البارامغناطيسية المُركَّبة. في روتشستر، تعمل مجموعة برين على استخدام مجموعة من تقنيات التحليل الطَّيفي لدراسة البِنية الجُزيئية والإلكترونية لبروتينات الهيم وطَيِّها في عائلة السيتوكروم c.

عزيزتي أنجيلا

أثِقُ أنكِ قد تأقلمتِ مرَّة أخرى مع الحياة بعد عودتك إلى جامعة كاليفورنيا، بسان دييجو، بعد فترة إقامتك في النرويج. أنا مسرورة جدًّا أن أبهيك قد علِمَ أنك ستسافرين عبْر أوسلو أثناء زيارتي لمساعدي هناك ورتَّب لنا لقاء. لقد كانت النرويج جميلة بالتأكيد، وأتطلع لزيارتها مرةً أخرى مُستقبلًا. عندما كنتُ طالبة أفكِّر في العمل بوَصْفي كيميائية في المُجتمع الأكاديمي، لم أتصوَّر قطُّ أن من مُميِّزات اختياري لهذا المَجال ما أتاحَهُ لي من فُرَصٍ عديدة للسَّفَر. فما بين الذهاب إلى المؤتمرات وزيارة المعاونين، تمنَحُكِ هذه المِهنة فُرصة غير مُتوقَّعة لرؤية العالَم.

لقد كان وقْتُنا معًا قصيرًا؛ ومِن ثَمَّ لم تُتَحْ لنا فُرصة للحديث كما نشاء؛ لذا، وكما وعدتُ، ها أنا أُتابع الحديث معكِ الآن لأخبِرَك أكثرَ عن مجال الكيمياء الحيوية غير العضوية، وأنواع الأشياء التي يدرُسها العلماء العاملون في هذا المجال. الكيمياء الحيوية غير العضوية، ببساطة، هي دراسة كيمياء العناصر في الأنظمة البيولوجية. يشتمل هذا المجال على دراسة العناصر الفلزية واللافلزية في الأحياء، وإن كان مُعظم التركيز مُنصبًّا على الفلزات؛ لأنها في الحقيقة تُشكِّل الجزء الأكبر من الجدول الدوري؛ ومن ثَمَّ سوف أستخدِم في الغالِب مُصطلح «فلزات» في مُناقشتي للمجال. أتفهَّم أنكِ، مثل كثيرٍ من الطلاب الجامعيين، لم تدرُسي بعدُ الكيمياء الحيوية غير العضوية ولم تَسمَعي سوى القليل عنها. لقد ذَكرْتِ أنك قد تعلَّمتِ في الكيمياء التمهيدية أنَّ الحديد يلعَب دَورًا حيويًّا في حمْل الأكسجين في دمك. وربما سمِعْتِ، خارج نطاق الدراسة، قِصَصًا إخبارية عن مخاطر صبغات الرصاص السامَّة والجدَل حول الزِّئبق في اللِّقاحات، ممَّا يرسُم صورةً أكثر خُبثًا لأدوار الفلزات في الأحياء. فقط لو كُنتِ اعتبَرْتِ الأدوار الإيجابية جديرةً بالاهتمام أيضًا! رغم ذلك، فكلُّ هذه الأمثلة تُوضِّح الأوجه المُختلِفة للكيمياء الحيوية غير العضوية، وإن كان هُناك ما هو أكثر من ذلك بكثير.

في ضوء اتِّساع هذا المجال، أجِد نفسي مُضطرَّةً لاختيار بِضعةِ مجالات فقط لأُخبِرَك أكثر عنها؛ فلو كتبْتُ عن كلِّ شيءٍ في المجال، لصار ذلك موسوعةً وليس خطابًا! أولًا، أعتقِدُ أني سأكتُب عن ثلاثة موضوعات من شأنها أن تَمنَحكِ بعض المعلومات العامَّة عن المجال: (١) نظرة عامَّة على أسباب وكيفية استخدام الأنظمة البيولوجية للمعادن. (٢) أمثلة للأدوار التي تَضطلع بها البروتينات المُحتوية على الفلزَّات (البروتينات الفلزية) في المُحيط الحيوي. (٣) طرُق للكشف عن الفلزات في الأنظمة البيولوجية ودراستها. بالإضافة إلى

ذلك، أردتُ أن أُخبرك عن بعض المجالات التي ذكرتِ أنك قد سَمعتِ القليل عنها في مُقرَّراتٍ أخرى وأثناء تصفُّح الإنترنت، مثل (١) دَور الأيونات الفلزية في مرَض ألزهايمر. (٢) الأدوية القائمة على الفلزات. من المُفترَض أن هذا سوف يُعطيك مُقدِّمة واسِعة عن أنواع الجُزيئات التي نَدرُسها والتقنيات التي نستخدمها، إلى جانب بعض الأمثلة المُحدَّدة — المُتعلِّقة بصحة الإنسان — لدراساتٍ عن كلٍّ من الفلزات الموجودة طبيعيًّا والفلزات المُدخَلة في الأنظمة البيولوجية.

(١) حَيَوات غير عضوية!

من الأمور التي ستُواجِهينَها حال قرَّرتِ العملَ في مجال الكيمياء الحيوية غير العضوية الالتباسُ الذي يتسبَّبُ فيه مُصطلَح «غير عضوية»، لا سيما بين غير العلماء، بل حتَّى بين العلماء الآخرين. فغالبًا ما يَسألُني الآخرون في حيرة: «هل تقصدين القول إنَّكِ تَدرُسين الكيمياء «العضوية» الحيوية؟» لأنَّ مُصطلَح «عضوي» عادةً ما يكون مُرتبطًا بالأشياء الحيَّة، بينما يرتبِطُ مُصطلَح «غير عضوي» بالأشياء غير الحيَّة. على العكس، إن الكيمياء غير العضوية والحياة ليستا فقط مُتوافِقَتَين بالكامل، ولكن الحياة «تتطلَّب» عناصر وجُزيئات تقَع خارج اختصاص الكيمياء العضوية. ولِتوضيح هذه النقطة، أدرَجْتُ جَدولًا دَوريًّا يُشير إلى العناصر الأساسية للحياة، وسوف تَرَين أنه يُوجَد عناصرُ عديدة مُستخدَمة بجانب الكربون، والهيدروجين، والنيتروجين، والأكسجين، والكبريت، والفوسفور، التي تُركِّز عليها مُعظَم كُتُب الكيمياء الحيوية الدراسية (شكل ٩-١).

لعلَّكِ قد اختبرتِ أهمية الكيمياء غير العضوية لصحتك في سِنٍّ صغيرة حتى لو لم تُدركي ذلك. بل ربما أخبروك حين كنتِ طفلةً أن تناوُل السبانخ يَمنحُكِ عضلاتٍ قوية وأن شُربَ اللَّبن يمنحك عظامًا قوية. ولو كان أبواك ضَليعَين في التغذية، فرُبما أضافا أنَّ هذا بِسبب كون السبانخ مصدرًا للحديد الذي يلعَبُ أدوارًا عديدة تتعلَّق بالوظائف العضلية، وأن اللَّبن مصدرٌ للكالسيوم، وهو مُكوِّن حيوي للمعدن الحيوي الذي نَعرِفُه باسم العَظْم. تُوجَد عناصرُ أخرى مطلوبة للحياة لا تحظى بالكثير من الاهتمام على طاولة الطعام. على سبيل المثال، عادةً ما لا يُفكِّر الناس في الكوبلت كعنصر غذائي، ولكنَّه مُكوِّن أساسي لفيتامين B_{12} الذي يُوجَد في اللحم، والبَيض، ومُنتجات الألبان، ومطلوب لتكوين خلايا دَموية وعصبيَّة سليمة. تحتاج الأشياء الحية إلى فلزات أخرى تبدو غريبة، مثل المنجنيز، والسلينيوم، والموليبدنوم. وبالإضافة للفلزات الأساسية، تَستهلِك الكائنات

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

E العناصر الحيوية الوفيرة

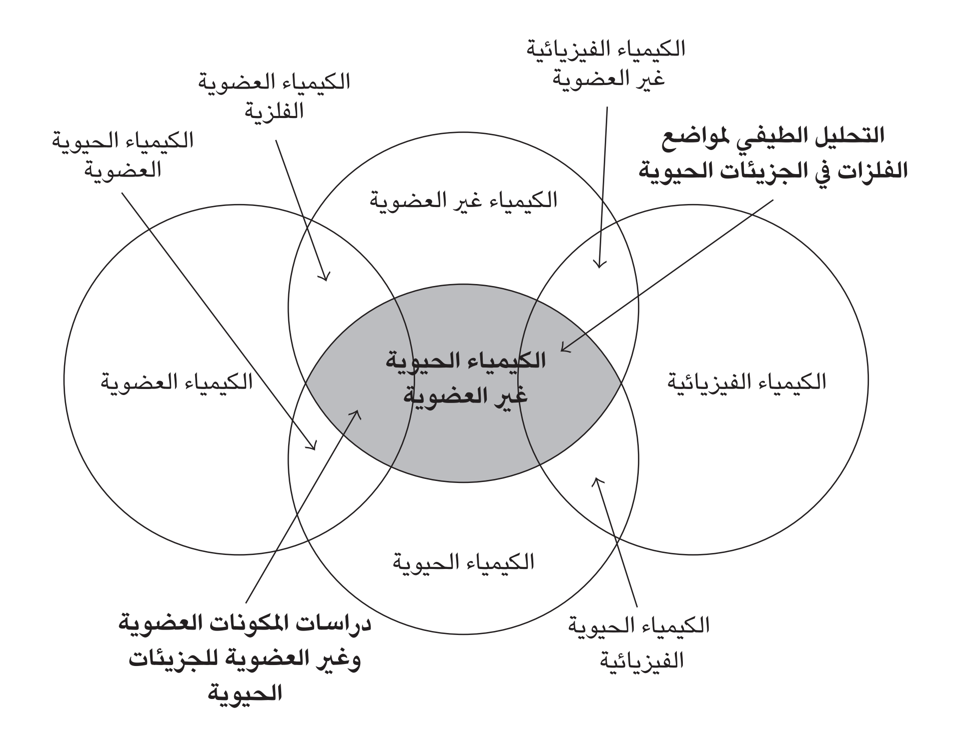
E العناصر الحيوية النادرة اللازمة لمعظم الكائنات

E العناصر الحيوية النادرة اللازمة أو ربما تكون لازمة لبعض الكائنات

شكل ٩-١: جدول دَوري يُشير إلى عناصر تنتفِع بها الكائنات الحية، وقد حُذفت اللانثانيدات والأكتينيدات؛ إذ لم يُعرَف أنَّ أيًّا منها ضروري للحياة. ثَمَّة عناصرُ إضافية كثيرة تُستخدَم في المجسَّات والعقاقير. (المصدر: برتيني وآخرون، ٢٠٠٧.)

الحية أحيانًا عناصرَ ليستْ ضرورية للحياة ولكنها ذات تأثير على وظائف الأعضاء؛ فقد يأخُذ مريض السَّرَطان، على سبيل المثال، عقَّارًا من عقاقير العلاج الكيميائي قائمًا على البلاتين، أو ربما يبتلِع طفل رقائق الطِّلاء التي تُئوي الرصاص بينما يلعَب في صندوق الرَّمل. وتندرِج دراسة كيفية هذه الفلزات غير الضرورية على الكائنات الحية، إيجابًا وسلبًا على حدٍّ سواء، أيضًا ضِمن نِطاق الكيمياء الحيوية غير العضوية. وقد وَجدْتُ، من واقِع خِبرتي، أنه حالَما انتبهتُ إلى أهمية الفلزات في عِلم الأحياء، بدأتُ مُلاحظتها في كلِّ مكان. الأمر أشْبَهُ بِما يحدُث عندما تتعلَّمين كلمة من مُفردات اللغة لأول مرة، وتُدركين فجأةً بعد ذلك أنك قد سَمِعتِها في الأخبار، أو قرأتِها في كتاب، وما إلى ذلك.

غالبًا ما تُعتبَر الكيمياء الحيوية غير العضوية مجالًا مُتخصِّصًا، إلا أنه لا يجب الخلْط بين كلمة «مُتخصِّص» وكلمة «ضَيِّق»؛ لأن المُتخصِّصين في الكيمياء الحيوية غير العضوية لا بُدَّ أن يستفيدوا من المَعرِفة المُستمدَّة من كل فروع الكيمياء (شكل ٩-٢). لا بُدَّ، بالطبع، أنهم على دراية بالكيمياء «غير العضوية» للأيونات الفلزية (والعناصر اللافلزية)،



شكل ٩-٢: مُخطَّط فِن يُوضِّح مُختلف مجالات الكيمياء المُرتبِطة بالكيمياء الحيوية غير العضوية (المساحة المُظلَّلة). وقد كُتِبَ في المجالات المُتداخِلة التخصُّصات الأوثَق ارتباطًا بالكيمياء الحيوية غير العضوية بالخطِّ الأسود الكبير. يُجسِّد هذا المُخطط وسيلةً واحدة فقط من الوسائل المُمكِنة لتمثيل العلاقة المُتبادَلة بين هذه المجالات المُختلفة داخل نِطاق الكيمياء.

ولكنهم أيضًا على دراية بالجُزيئات «العضوية» والأجزاء التي تتفاعل معها، وكثيرًا ما يستخدمون الطُّرق «الفيزيائية» لإجراء قياسات، وبالطبع يتعاملون مع كلٍّ من الجُزيئات البيولوجية أو يَضعُون عملهم في سياقٍ بيولوجي أو كِلا الأمرَين معًا. قد يقود تحديد المدى المطلوب من المعرفة للعمل في مجال الكيمياء الحيوية غير العضوية البعضَ إلى التشتُّت، ولكنه كان بالنسبة إليَّ عنصرَ جذبٍ رائعًا. فبِصِفَتي مُتخصِّصة في الكيمياء الحيوية غير العضوية، أُقدِم على الاستفادة من أحدثِ التطوُّرات في مُختلِف مجالات الكيمياء الفرعية

عندما أعمل مع طُلَّابي في المُختبر، وهو ما أجِدُه أمرًا في غاية الإثارة، إلى جانب ما به من تشجيع لي على تطوير صندوق أدوات مُتنوِّع للطُّرق المُستخدَمة لمواجهة المسائل المُهمَّة، والتي تُشكِّل وسيلةً مُثمرة ومُحرِّرة للطاقات لمُمارسة العِلم والتجارب المَعملية. غير أنه قد يكون ضربًا من التحدِّي أن أواكِبَ أحدث التطوُّرات في مجالٍ واسعٍ ويضمُّ تخصُّصاتٍ عديدة، وهو ما يَجعلني راغبةً في القول إنه مثلما تحتاج الحياة بكلِّ أشكالها إلى فلزات، يحتاج المُتخصِّصون في الكيمياء الحيوية غير العضوية إلى الهِمَّة! على الجانب الآخر، يُتيح اتِّساع الكيمياء الحيوية غير العضوية كمجالٍ للعلماء أن يَجِدوا عُنصرًا من مُكوِّنات المجال للتركيز عليه، يتناسَبُ مع مَواطن قُوَّتِهم واهتماماتهم، سواء كان التركيب، أو التحليل الطَّيفي، أو النظرية، أو الكيمياء الحيوية، أو حتى بيولوجية الخلايا. يُمكنك القول إنه يُوجَد شيء يتناسَبُ مع كلِّ شخص.

حسنًا، أتمنَّى أن أكون قد أوضحتُ فِكرة أن غير العضوي لا يَعني غير حي؛ ومن ثَمَّ سيكون السؤال القادم الذي يتبادَرُ إلى ذِهن أي كيميائي هو، «لماذا» تُشكِّل عناصرُ عديدة جدًّا، من ضِمنها الفلزات، ضرورةً أساسية للحياة. تتنوَّع الجُزيئات الحيوية في بِنياتها ووظائفها، والتنوُّع الكيميائي ضرورة أساسية للحياة. وفي ضوء ذلك، يكون من السهل أن تُدرِكي لماذا تقوم الحياة على الكربون، في ظلِّ ما له من كيمياء شديدة التنوُّع، كونه قادرًا على تكوين روابط مع غيره من العناصر في شكل خَطِّي (كما في الأسيتلين)، أو شكلٍ ثلاثي مُستوٍ (كما في الإيثلين)، أو رُباعي الأوجه (كما في الهيدروكربونات)، وتكوين مُركَّبات مع مُعظَم العناصر الأخرى في الجدول الدوري، وتكوين جُزيئات صغيرة ثابتة، وحلقات، وبوليمرات ذات وزنٍ جُزيئي عالٍ. لا يُوجَد عنصر آخَر يمتلك كل هذه السِّمات. ورغم تَعدُّد قُدرات ووظائف الكربون، يُوجَد عددٌ من الأشياء لا تستطيع الجُزيئات العضوية القيام بها بسهولة، على الأقلِّ دون بعض المساعدة، في حِين يسهُل على الجُزيئات غير العضوية القيام بها. أول هذه الأشياء أنَّ الكربون لا يستطيع الارتباط بأكثرَ من أربعِ مجموعات مختلفة، بينما الأيونات الفلزية قد ترتبِط بما لا يَقلُّ عن مجموعة واحدة وحتى ٨ أو ١٠ مجموعات (غالبًا ما تُسمَّى ربيطات). بالإضافة إلى ذلك، يُكوِّن الكربون روابط قوية مُوجَّهة، وبينما تُعدُّ هذه الخاصية مُفيدة للثَّبات، فإنها تجعل تكوين الرابطة وكسرها أمرًا صعبًا. في المُقابل، تستطيع الأيونات الفلزية تكوين روابط ضعيفة نسبيًّا ولكنها ثابتة مع العديد من الربيطات، ممَّا قد يُتيح حدوث تبادُلٍ سهل. ثَمَّةَ طريقة أخرى تُظهِر بها الجُزيئات غير العضوية نشاطًا تَفاعُليًّا مُختلفًا عن الجُزيئات العضوية تتمثَّل

في قُدرة العديد من الأيونات الفلزية على استقبال ومَنْح إلكترون في المرة الواحدة بسهولة، وأحيانًا أكثر من إلكترون على نحوٍ مُتتابِع، وتستطيع البقاء ثابتة (غير تفاعُلية نِسبيًّا). وهذا النوع من النشاط أساسي في عملياتٍ مثل التمثيل الضوئي والتنفُّس، التي تلعَب فيها الأيونات الفلزية أدوارًا جَوهرية (وإن كان يُوجَد أيضًا بعض الجُزيئات العضوية التي تعمل كمانِحات ومُستقبِلات للإلكترون). وهذه القُدرة التي تتَّسِم بها بعض الأيونات الفلزية على تغيير حالة الأكسدة بسهولة بِوحدتَين أو أكثر تجعلها مُكوِّنات قيِّمة للجُزيئات الحيوية التي تُحفِّز التحوُّلات العديدة الإلكترون. وأخيرًا، تستطيع الأيونات الفلزية تحقيق كثافة شُحنة عالية، أي تستطيع أن تحمِل شحنة مُوجبة في حجمٍ صغيرٍ نسبيًّا، ممَّا يجعل الأيونات الفلزية أحماض لويس جيدة، أو مُستقبِلات جيدة لأزواج الإلكترونات، ممَّا يُتيح لها تنشيطَ جُزيئاتٍ أُخرى حسْب الحاجة لإجراء تفاعُلات.

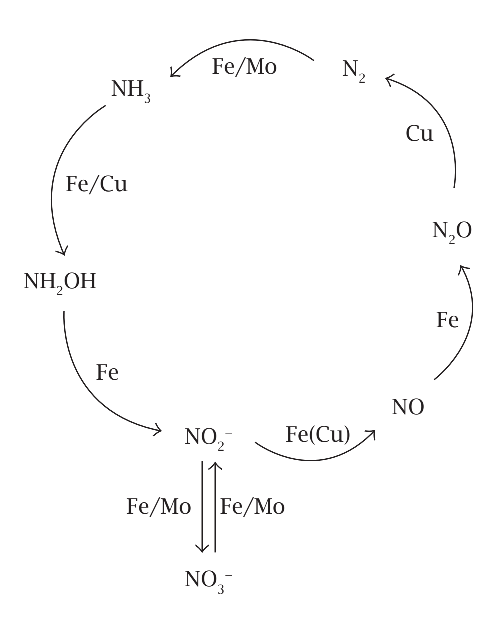
كمثال للخواصِّ المُتميِّزة للفلزات، تأمَّلي وظيفة هيموجلوبين البروتين حامل الأكسجين، الذي يمتلك ذرَّةَ حديدٍ تربِط إما خمس (في الشكل المنزوع الأكسجين) أو ستَّ مجموعات (في الشكل المؤكسَج)؛ فهو قادر على ربط غاز الأكسجين على نحوٍ عكسي، رابِطًا إياه بسرعة في الأنسجة الغنية بالأكسجين فيما يُطلِقه في الأنسجة الفقيرة في الأكسجين، وهو ما يُعدُّ أمرًا لافتًا للنظر؛ لأن الأكسجين عاملُ أكسدة قوي ولا يَتفاعَل عكسيًّا مع الجُزيئات العضوية في العموم (في الحقيقة، نحن نُشير إلى هذا التَّفاعُل بالاحتراق). عندما يرتبِط الأكسجين، يُغيِّر حديد الهيموجلوبين حالته المُؤكسدة النشطة من +٢ إلى +٣، ثُمَّ يعود إلى +٢ عند إطلاق الأكسجين. وتُعدُّ خواصُّ الأيون الفلزي مُهِمَّةً لوظائف الهيموجلوبين.

(٢) فلزات، فلزات، فلزات، على طول الطريق

في ضوء الأنشطة التفاعلية التي تُظهرها الفلزات، لا نجد غرابة في أن المحفِّزات البيولوجية العديدة، المعروفة بالإنزيمات، تستفيد من الأيونات الفلزية (يُشار إليها كعوامل فلزية مساعدة). يمكن أن تكون الإنزيمات أحماضًا نووية، لكن الغالبية العظمى منها عبارة عن بروتينات. ولسوف أشير إلى الإنزيمات البروتينية في هذه الرسالة. تُعزِّز الإنزيمات معدلات التفاعل عن طريق خفْض حواجز الطاقة بين المتفاعلات والنواتج، والواقع أن القدرة على تحفيز التفاعلات تُعتَبَر ضرورةً لكل أشكال الحياة. فلا بُدَّ أن تُحفِّز الكائنات الحية تفاعلات لتكسير المواد الغذائية، وبناء الجُزيئات الضخمة، وضخِّ الأيونات عبْر الأغشية،

وإصلاح الجينات التالِفة، أو المرور بعملية التمثيل الضوئي. ومن خلال قُدراتها على ربط وتحرير الربيطات، والانخراط في انتقالاتٍ إلكترونية، وتعمل كأحماض لويس، تلعَب الأيونات الفلزية أدوارًا رئيسيةً في كل هذه العمليات. والواقع أن ما بين ٣٠–٥٠٪ من البروتينات تقريبًا تربِط العوامل المُساعِدة الفلزية.

إحدى السُّبل لتوضيح هذه النقطة دراسة الدورات الجيوكيميائية الحيوية للعناصر، وهو من الموضوعات التي شاهدتُ فيها خطبةً جميلة للأستاذ إد ستيفل في بداية حياتي المهنية، وترَكَ لديَّ أثَرًا؛ لأنه أوضح الترابُط بين المُحيط الأرضي والمُحيط الحيوي، وسلَّط الضوء على الأدوار البالغة الأهمية التي تضطلِع بها الإنزيمات الفلزية في هذه الدورات. والمقصود بالدورات الجيوكيميائية الحيوية مجموعة من تفاعلات مُترابِطة مُحفَّزة تُحوِّل العناصر الضرورية للحياة (ومنها الكربون، والهيدروجين، والنيتروجين، والأكسجين، والكبريت، والفوسفور) إلى أشكالٍ مُختلِفة. ولعلَّ أشْيَعَ ما سمعتُ به من بين هذه الدورات دورة النيتروجين، وتُعدُّ الخطوة الأشهر هي تثبيت النيتروجين، وفيها يُحفِّز إنزيم النيتروجيناز تَفاعُلًا ملحوظًا يُختزَل فيه جُزيء النيتروجين الخامل N_2 بواسطة ستَّة إلكترونات لإنتاج جُزَيئَين من الأمونيا، وهو شكل من أشكال النيتروجين مُفيد لمُعظم أشكال الحياة. والتثبيت هو مُجرَّد خطوة واحدة فقط من دورة النيتروجين، الموضَّحة في شكل ٩-٣، مع إشارةٍ لأنواع الأيونات الفلزية الداخلة في تحفيز كل خطوة؛ سوف تُلاحِظين أنَّ كل خطوةٍ تحتاج إلى عوامل فلزية مُساعِدة. ويُعدُّ تحديد بِنيَةِ الإنزيمات المطلوبة لهذه الدورة وخواصها وآلية عملها، مثالًا لمجالٍ يخضع حاليًّا لأبحاثٍ مُكثفة في الكيمياء الحيوية غير العضوية. وفي إطار تناوُلنا لطُرق ربط الإنزيمات الفلزية بين تفاعلٍ وآخَر في دورة النيتروجين، تَحضُرني قصة عن عالِم (يتغيَّر اسمُه في مختلِف نُسَخ القصة)، اقتربَتْ منه امرأة عجوز، بعد حديثٍ له عن طبيعة الكَون، وأخبرَتْهُ أنَّ الأرض لا تطفو في الفضاء ولكنها محمولةٌ على ظهْر سُلحفاة. عندما سألها العالِم، ظنًّا منه أنه سيَجعلُها تُغيِّر رأيها سريعًا: ما الذي يرفَع تلك السُّلحفاة، كانت إجابتها «ثَمَّة سلاحِف، سلاحِف سلاحِف، على طول الطريق!» في دورة النيتروجين، تكون الفلزات مُنتشرة على طول الطريق، مع اعتماد كل تفاعُل مُحفز للبروتين الفلزي على الآخر، ولكن دون أن يكون أحد منها بمنزلة نقطة بداية حقيقية.



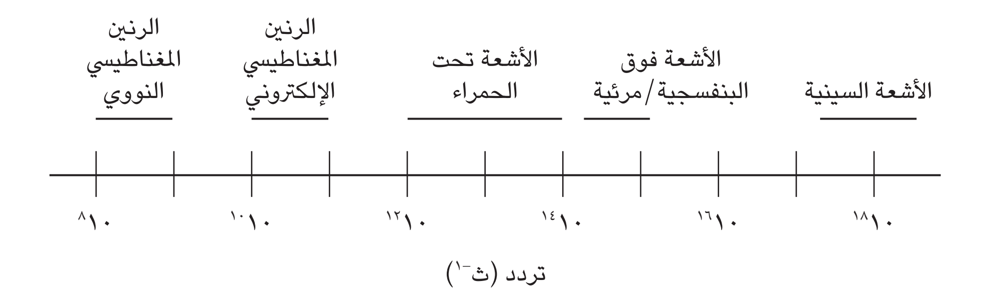
شكل ٩-٣: دورة النيتروجين، مع تسليط الضوء على العوامل الفلزية المساعدة المشمولة في كل خطوة. (المصدر: مقال «الدورات البيوكيميائية للعناصر النادرة في المُحيطات»، بقلم إف إم موريل، وإن إم برايس. دورية ساينس ٢٠٠٣، العدد ٣٠٠، ٩٤٤–٩٤٧.)

(٣) هل تَرَين ما أراه؟

كان مصدر الإلهام لبعض الدراسات المُبكرة في الكيمياء الحيوية غير العضوية هو ما رآه العلماء رأْيَ العين بمعنى الكلمة؛ فقد قادت حِدَّة اللون الأزرق المُميِّز لبروتينات النحاس الزرقاء علماء الكيمياء غير العضوية إلى إدراك أنَّ ثمَّةَ شيئًا مميزًا فيما يتعلق بمحيط أيون النحاس في هذه البروتينات، كما تيسَّر اكتشاف بروتينات الهِيم المُسمَّاة سيتوكرومات، بفضل كونها المواد الأكثر حِدَّةً في لونها، المُستخلَصة من الخلايا («سيتو» و«كروم» تعنيان «خلية» و«لون» على التوالي). إن ظهور اللون يكون نتيجة للامتصاص الانتقائي لأطوال مَوجية خاصة لضوء مَرئي مُنبعث من مادةٍ ما، وهذا الامتصاص الانتقائي للضوء وفقًا للون (الذي يُناظِر التردُّد) من شأنه أن يصِف أيضًا نَوعًا من التحليل الطيفي، الذي يُعرَّف

بأنه دراسة تفاعُل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة، ويأتي في عِدَّة أشكالٍ مُختلِفة. كذلك يُقاس امتصاص الضوء المرئي، بالإضافة إلى الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء القريبة بالتحليل الطَّيفي الإلكتروني، ولكن هذا يمثل جُزءًا صغيرًا من الطيف الكهرومغناطيسي (شكل ٩-٤). تستخدم الطُّرق الطيفية طاقاتٍ مُختلِفة للإشعاع، ومن ثَمَّ تستكشف الخواص المتنوعة للجُزيئات الحيوية بدقَّة. ومِن أمثلة الطُّرق الطيفية التي تَستخدِم إشعاعًا مُنخفِض الطاقة (في نطاق التردُّد الراديوي) الرنين المغناطيسي النووي، الذي يستكشف انتقالات اللفِّ المِغزَلي النووي الفردي. وتُفيد هذه الطريقة في الحصول على معلومات بِنيوية؛ لأنها تُقدِّم معلوماتٍ عن مُحيط كلِّ نواة. وللحصول على معلوماتٍ حول الغزْل الإلكتروني، نحتاج إلى استخدام إشعاع ميكروويف أعلى قليلًا في الطاقة، وهو الإشعاع الذي يُستخدَم في التحليل الطيفي بالرنين البارامغناطيسي الإلكتروني. لدَيْنا على الجانب الآخر الطُّرق الطيفية العالية الطاقة، مثل التحليل الطيفي لامتصاص الأشعة السينية، التي تَستخدِم إشعاعًا عالي الطاقة لاستثارة إلكترونات مُقيَّدة بإحكام، وتقدِّم معلومات حول البنية المَوضعية حول فلز مُحدد. وقد لعِب علماء الكيمياء الحيوية غير العضوية، منذ تأسيس المجال، أدوارًا في تطوير طُرقٍ طيفية جديدة وتطبيقها؛ فالبيئات المُثيرة وغير العادية التي تجِد فيها الفلزات نفسها في الجُزيئات البيولوجية تجعلها تكتسبُ خواصَّ تستدعي إخضاعها للدراسة الطيفية. بالإضافة إلى ذلك، توفِّر الطُّرق التي تستكشف الفلز نفسه مُباشرة طريقة «لفصل» موقع الفلز عن باقي جُزيءٍ حيويٍّ كبير، أو حتى عن مكونات أخرى داخل الخلية الحية، وهي وسيلة للحصول على معلومات شديدة التفصيل عن موقع فلزٍّ ما حتى لو كان مُجرَّد مُكوِّنٍ مُتناهي الصغر في نظامٍ بالغ التعقيد.

تعتمِد المعلومات التي تستطيعِين الحصول عليها من التحليل الطيفي بالتأكيد على الطريقة التي تَستخدمينها؛ فربُّما تَكونين قادرَةً على تحديد التركيب الجُزَيئي، أو تَماثُل موقع الفلز، أو التحرُّكات الجُزيئية، أو طاقات اهتزاز الروابط، أو الطاقات المَدارية، أو المسافات بين أنوية مُعينة، أو طاقات التفاعلات بين الإلكترونات، وذلك على سبيل المثال لا الحصر. إن الطرق الطيفية تُشكِّل صندوقَ أدوات قويًّا! ثمَّةَ شيءٌ مُهمٌّ عليكِ أن تَعِيه جيدًا، وهو أنَّ ما تَرَيْنَهُ يعتمد، كما هو الحال مع كلِّ القياسات، على كيفية رُؤيتك لشيءٍ ما. تَأمَّلي تلك القصة الخُرافية حول مجموعة من الأشخاص يتفحَّصون فِيلًا باللَّمس فقط؛ حيث يلمس كلٌّ منهم جُزءًا مُختلفًا من الفيل (الخرطوم، والناب، والساق)،



شكل ٩-٤: تردُّدات الإشعاع (في ث^-١) لبعض الطرق الطيفية المُستخدمة من قِبَل علماء الكيمياء الحيوية غير العضوية. يَتوازى التردُّد العالي مع الطاقة العالية.

ومن ثَمَّ يتوصَّل كلٌّ منهم إلى استنتاجٍ مُختلف تمامًا حول سِمات الحيوان. بالمِثل، ربما يَمنحك استخدام طريقةٍ طيفية واحدة إجابةً ظاهرية مُختلفة عن طريقةٍ أخرى، وهذا هو السبب الذي يدفع عُلماء الكيمياء الحيوية غير العضوية في الغالب لاستخدام طُرق عديدة مُختلفة. ومع ذلك، في بعض الحالات، يكون لدينا بِضع طُرقٍ فقط نستطيع أن نَستخدمها؛ فالفلزات ذات «الأغلِفة المُغلقة» (أي كلُّ مدارات التكافُؤ مُمتلِئة) من الصعب استكشافها باستخدام التحليل الطيفي. ولسُوء الحظ، يشمل هذا عددًا من الفلزات المُهمَّة بيولوجيًّا، مثل الكالسيوم، والماغنسيوم، والزنك. ويَجري الآن تطوير طُرقٍ جديدة، سأُعلِّق عليها بعد قليل، للمساعدة في دراسة هذه الفلزات.

كانت تَجارِب الكيمياء الحيوية غير العضوية، على مدى مُعظم تاريخها، تُجرى على عَيِّناتٍ مُنتَقاة من جُزَيءٍ حيوي فلزي مُركَّز في محلولٍ مائي مُنظِّم (رغم أن بعض التجارب قد أُجرِيَت على عيِّناتٍ مُجمَّدة أو مواد صُلبة). بالإضافة إلى ذلك، يتمُّ اختيار تركيز الجُزيء الحيوي والوسط الذي يحتويه المُستَخدَمَين في تجربةٍ ما، عامَّة، طبقًا لمُتطلَّبات التجربة وليس وفقًا لماهية بيئة مَوقع الجُزيء. وهذا ليس بالمنهج المَنطقي؛ لأنَّ الجُزيئات الحيوية الكبيرة مُعقَّدة تمامًا بطبيعتها، ومن أجل الحصول على معلومات تفصيلية عن بِنيتها ووظيفتها، يكون من المُفيد، بل من الضروري، ألا يكون لديكِ موادٌّ أخرى موجودة قد تتداخَل مع إجراء القياسات أو تفسير البيانات أو كليهما. وأيًّا كان الحال، فنادِرًا ما

نَعرِف البيئة الحقيقية التي يتعرَّض لها الجُزيء الحيوي عندما يقوم بوظيفته داخل الخلية، إن عرفناها من الأساس، وإن كُنَّا نعرِف أن البيئة الخلوية مُختلفة تمام الاختلاف عن محلولٍ مائي مُنظَّم بسيط. فالجُزء الداخلي من الخلية «يتَّسِم بالفوضى» على نحوٍ بالغ؛ إذ يكتظُّ بمَقصورات وعُضيَّات عديدة، ومجموعة كاملة من الجُزيئات الكبيرة ومواد أيْضيَّة من بينها أنواعٌ ربما تكون تفاعُلية (مثل المواد المُؤكسِدة أو المُختزلة)، والتي ربما تُربِك بِنية الجُزيئات الحيوية ونشاطها (مثل الرُّبيطات والأغشية). وقد فكَّر علماء الكيمياء الحيوية غير العضوية أكثر ممَّا اعتادوا بشأن الكيمياء غير العضوية داخل الخلية، والتي تشمل خواص الجزيئات الحيوية الفلزية وسلوكها في مُحيطٍ خلوي، بالإضافة إلى السؤال الخاص بكيفية ضبط الخلايا لمُستويات الأيونات الفلزية داخلها. ولعلَّ ممَّا يجعل السؤال الثاني مُهمًّا في سياق الكيمياء غير العضوية والطب حقيقة أنه يُوجَدُ مدًى محدود للتركيز «الصحي»، يُشير الانخفاض عنه إلى وجود نقص، فيما يعني الارتفاع فوقَهُ وجودَ سُميَّة، لكل الأيونات الفلزية على كلٍّ من المُستويات الخلوية والعضوية.

تتطلَّب دراسة الأيونات الفلزية والجُزيئات الحيوية الفلزية داخل الخلايا وضْع طُرق تسمح بالكشف النوعي، الحسَّاس والسريع داخل المحيط الخلوي المُعقَّد. وقد ركَّزَتْ بعض الدراسات في هذا المجال على إجابة السؤال السَّهل المُخادع: «ما هو تركيز الفلز في الخلية؟» مُستعينةً في ذلك بتقنيات الكيمياء غير العضوية التقليدية المُطبَّقة بذكاء على المُحيط الخلوي. وتُشير الشواهد إلى أن مُستويات الأيونات الفلزية الحُرَّة (أي غير مُرتبطة بِجُزيئاتٍ أخرى) قليلة جدًّا، ممَّا يُلمِح إلى تحكُّمٍ شديد في مُستويات الأيونات الفلزية في الخلية. وقد ساعد الرَّبط مع خِبرة العلماء البيولوجيين في توجيه السؤال الاستيضاحي التالي: «كيف تتحكَّم الخلية في مستويات الأيونات الفلزية؟» من خلال تجميع طُرق من مجالات عِلم الوراثة، والكيمياء غير العضوية، وعِلم الأحياء البنيوي، أُحرِز تقدُّمٌ عظيم في فَهم كيفية استهلاك الخلايا للأيونات الفلزية وإفرازها وكيفية تحقيق الخلايا تَحكُّمًا شديدًا في مُستويات الأيونات الفلزية. ولعلَّ من الاكتشافات التي تم التوصُّل إليها في هذا الصَّدد أنَّ الخلايا تستخدم بروتيناتٍ تُسمَّى الوصيفات الفلزية (أوشابرونات) لربط الفلزات ونقْلِها داخل الخلية. كذلك اكتُشِف أن البروتينات تعمل كمُستشعِرات للأيون الفلزي في الخلية، من خلال ربْط أيون فلزي مُعيَّن والمرور بتغيُّر في الشكل يُحفِّز عملياتٍ أخرى في الخلية مُتصلة بالتحكُّم في مُستويات هذا الأيون الفلزي. وقد أُجري هذا العمل

على أيونات فلزات مثل الزنك، والمنجنيز، والحديد، والنحاس، وأيضًا على مجموعات الهيم المحتوية على الحديد.

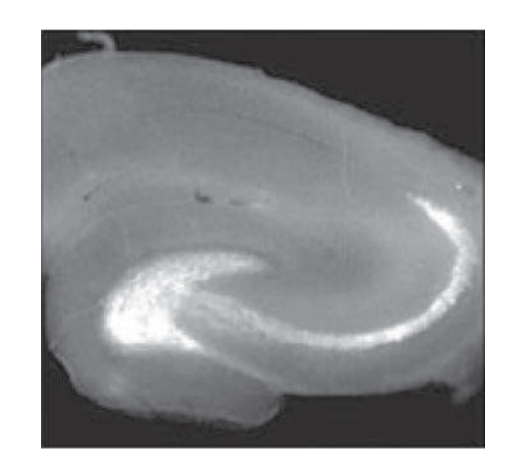
ثَمَّة نهجٌ مُختلف، ولكنه ذو صِلة، لدراسة الكيمياء غير العضوية في الخلية يتضمَّن تطوير مجسَّاتٍ كيميائية نافذة للخلايا للأيونات الفلزية. ولهذا الأسلوب أهمية خاصة للأيونات الفلزية «الساكنة طيفيًّا». ويُطلق على هذه الجُزيئات أيضًا مُستشعِرات؛ لأنها تُعطي إشارةً لوجود أيون فلزي للباحث العملي. ويُمثِّل تَصميم مُستشعِرات الأيون الفلزي تَحدِّيًا مُهمًّا لعلماء الكيمياء غير العضوية لكثرة مُتطلَّباتها. ولسوف أستخدِم استشعار الزنك كمثال؛ نَظرًا لِما جذَبَهُ من انتباهٍ مُؤخَّرًا. لا بُدَّ أولًا أن يُظهِر المُستشعِر تغيرًا جوهريًّا في التألُّق الضوئي عند ربط الزنك، ويُفضل أن يكون هذا التغيُّر مصحوبًا بزيادةٍ في وجود الأيون (إذ يَصعُب تفسير فقدان الإشارة أو غيابها). ويُعدُّ التألُّق هو الإشارة المُفضلة؛ نظرًا لإمكانية كشفها حتى على مستوى الجُزيئات المُنفردة وفي وجود بِنًى وجُزيئاتٍ أُخرى داخل الخلية. ولا بُدَّ أن يكون لدى المُستشعِر انتقائية للزنك عن جميع الأيونات الفلزية والمكونات الأخرى داخل الخلية، بما فيها تلك التي تُوجَدُ بتركيزاتٍ أعلى من الزنك. كذلك يجِب أن تكون قابِلية المُستشعِر للزنك عالية بما يكفي لربطِهِ عند تركيزات مُنخفضة، ولكن دون أن تكون مُرتفعة بما يتعذَّر معه إطلاق الزنك عند استشعار وجود نقصٍ كبيرٍ في تركيز الزنك. سوف تُتيح قوَّة الربط المُثلى هذه قياس التغيُّرات في تركيز الزنك مع الوقت (أي التدفُّق)؛ ولكي يكون المُستشعِر قادرًا على التحكُّم في التدفُّق، يجِب أيضًا أن يربط الزنك بطريقةٍ سريعة وقابلة للعكس. ولاستخدامه في الأنسجة الحيوية، يُفضَّل أن تكون لديه القُدرة على إحداث فلورة بواسطة ضوء تألقي ذي طاقة مُنخفِضة (بحيث يكون مَرئيًّا للأشعة تحت الحمراء القريبة)، وينبغي أن يكون قابلًا للذوبان في الماء وثابتًا مع الوقت. والوضْع المثالي أن يكون غير سامٍّ، وهو ما يَسمَح له بأن يُستخدَم في الكائنات الحيَّة ورُبما للتطبيقات الطبية.

إن تحقيق كلِّ هذه المُتطلَّبات يُشكِّل تَحدِّيًا إلى حدٍّ كبير كما هو واضح! رغم ذلك، ثَمَّةَ تطوُّرات مُبهِرة قد طرأتْ على هذا المجال؛ فقد طُوِّرَ عددٌ من مُستشعِرات الزنك، كان من بينها بعض المُستشعِرات التي تُظهر نشاط «إضاءة»، أي أنها تُصبِح مُتفلورة عند ربط الزنك. عادةً ما يحتوي تصميم المُستشعِر على جُزءٍ يتكوَّن من جُزيءٍ فلوري معروف ومُثير يُمكن أن يُغيِّر شِدَّة فلورة المُستشعِر عند ربط الفلز (شكل ٩-٥). بعض المُستشعرات صُمِّمت بحيث تُمتصُّ داخل الخلايا، ممَّا يسمح باستشعار الزنك داخلها.

وقد أظهرتْ هذه الأنواع من المُستشعِرات فَعاليتها في تصوير المناطق الغنية بالزنك في أدمغة الثَّدْيِيَّات (شكل ٩-٥). وهذا الأسلوب في فحْص الأنواع غير العضوية في الخلية يسمَح لعالِم الكيمياء غير العضوية بالغَوص في بيئة الخلية الداخلية، مُحقِّقًا بذلك دمجًا حقيقيًّا للكيمياء غير العضوية بالأحياء.

محفز

فلوروفور



شكل ٩-٥: تركيب مُستشعِر الزنك ZnAF-2F يُظهِر الفلوروفور والأجزاء المُحفزة (إلى اليسار). كما يَعرِض صورًا فلورية لشرائح من قرن أمون من مُخٍّ فأر مُحمَّلة بمُشتقٍّ نافذ للخلية من المُستشعِر ZnAF-2F (إلى اليمين). أما المنطقة اللامعة، فتُشير إلى موقع تركيز الزنك. (مُقتبَس من مقالٍ بقلم تي هيرانو، وكيه كيكوشي، وواي أورانو، وتي ناجانو بعنوان: «تحسين المجسَّات الفلورية للزنك، ZnAF، وتطبيقاتها الحيوية». مجلة الجمعية الأمريكية للكيمياء ٢٠٠٢، ١٢٤، ٦٥٥٥–٦٥٦٢.)

(٤) لقدْ خطرتِ الفلزات بذهني

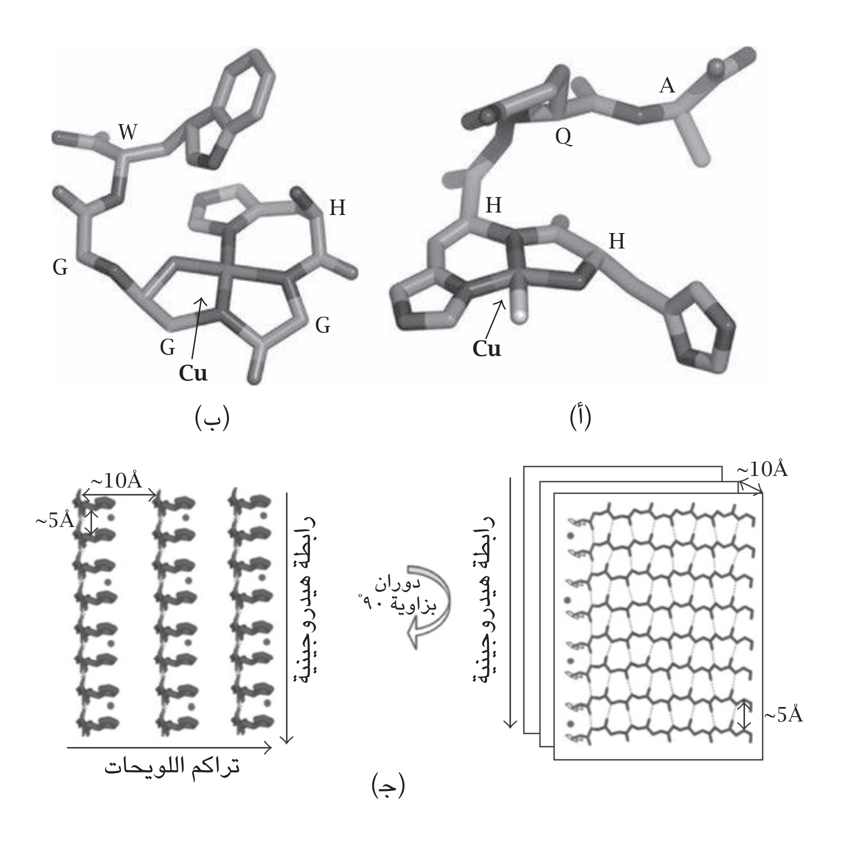
الآن وقد أعطيتُكِ نظرةً عامَّة مُستفيضة عن أنواع الجُزيئات المدروسة والتقنيات المُستخدَمة في مجال الكيمياء الحيوية غير العضوية الرحيب، أودُّ أن أُخبركِ أكثرَ قليلًا عن بعض مجالات الدراسة في هذا المجال. أعلم تمامًا مدى تنوُّع اهتماماتك، ولكنك ذكَرْتِ أن تطبيق الكيمياء لدراسة المُشكلات الطبية الحيوية مجالٌ جاذِب لك. لذا سوف أُركز على هذا

المجال في أمثلتي التي تتعلَّق بدور الأيونات الفلزية في مرض ألزهايمر، واستخدام الفلزات كمواد صيدلانية.

كان لإدراك الأدوار الأساسية التي تلعبها الفلزات في الجهاز العصبي المركزي أثره في ظهور مجال «الكيمياء العصبية الفلزية»، الذي أشرتُ إليه سريعًا عندما كتبتُ لك عن استشعار الزنك في أنسجة الدماغ. ومثل كل جوانب الكيمياء الحيوية غير العضوية، يُعدُّ هذا المجال في حدِّ ذاته مجالًا مُتَّسِعًا للغاية، ويشتمل على دراسات، مثل تطويرِ مجسَّاتٍ لفلزاتٍ ذاتِ صِلة بالاضطرابات العصبية، وتوصيف تركيب قناة أيونية، وتحليل البروتينات الداخلة في نقْل وتوصيل الإشارات بواسطة الكالسيوم في الجهاز العصبي، وفحص تأثيرات الرَّصاص على الدماغ على المُستوى الجُزيئي.

من الاضطرابات العصبية التي تضْطَلِع فيها الأيونات الفلزية بدَوْرٍ بارزٍ مَرَض ألزهايمر، الذي يُعدُّ الشكل الأكثر شُيوعًا للخَرَف، وهو مرَض قاتل وتَصاعُدي، يتميَّز بتكوين لُويحات بروتينية في الدماغ. تتكوَّن هذه اللويحاتُ من بِنًى مُمتدَّة لوحدات تكرارية من ببتيد يُعرَف باسم أميلويد بيتا، وتُسمَّى هذه الوحدات ألياف الأميلويد. تُشكل ببتيدات أميلويد بيتا بِنًى موضعية مُنتظمة الشكل تُعرَف بلُويحات بيتا، والتي تُعدُّ سِمة شائعة للعديد من البروتينات القابِلة للذوبان. غير أنه في حالة أميلويد بيتا، تُشكِّل هذه البِنى التكرارية تجمُّعاتٍ غير قابلة للذوبان (شكل ٩-٦). ثَمَّةَ تساؤلات كثيرة رائعة تُحيط بأميلويد بيتا ومرَض ألزهايمر، من بينها أنه بالرغم من أن هذه اللُّويحات تكون موجودة دائمًا لدى مرضى ألزهايمر، فإن دور اللويحات في تقدُّم المرض غير معروف عمومًا. ثانيًّا: يُوجَد ببتيد أميلويد بيتا في أدمِغة الأشخاص الذين لا يُعانون من ألزهايمر، ووظيفته مجهولة، على الرغم من وجود أدلَّة تُشير إلى أنه ربما يلعب دورًا في الذاكرة أو ربما يكون له نشاط عصبي واقٍ. ثالثًا: تَبيَّن أن ببتيد أميلويد بيتا يُمكن أن يتعرَّض لتغيُّرٍ في الشكل يُعرَف بسُوء الطي، والذي يُمكِن أن يُؤدِّي إلى زيادة تكوُّن ألياف الأميلويد، ولكن الأسباب المُؤدِّية إلى حدوث هذا التغيُّر الشكلي غير مفهومة. في الحقيقة، إن مرض ألزهايمر يفرِض على الكيميائيين مُواجهة تحدِّيات مُثيرة.

إذن، من أين تدخُل الكيمياء غير العضوية في الصورة؟ إنها تبدأ من مُلاحظات تُفيد بأن مُستويات أيونات الزنك والنحاس كانت مُرتفعة ارتفاعًا غير طبيعي في أدمغة مَرضى ألزهايمر. ومن ثَم، وُجِد أن هذه الأيونات الفلزية يُمكن أن ترتبط بأميلويد بيتا بطُرقٍ مختلفة، وأنَّ الزنك والنحاس ربما يلعبان دورًا في تكاثُر ألياف الأميلويد بواسطة ببتيدات



شكل ٩-٦: نماذج بنيوية لمُعقَّدات تجمَع بين النحاس وببتيدات مُشتقَّة من سلسلة أميلويد بيتا الببتيدية. (أ) نموذج مُقترَح للتَّرابُط التَّناسُقي مع نموذج ببتيد يَمنعُ فيه ربْطُ النحاس تكوين الألياف. (ب) البنية البلورية لمُعقَّد ببتيد-نُحاس يُعزِّز فيه الرَّبطُ تكوين الألياف. (ج) نموذج بِنيوي لترتيبات بِبتيديَّة في الألياف. باستثناء سلسلة هستيدين جانبية، لا يظهر في الشكل سوى السلسلة الرئيسية للببتيد. تُمثَّل أيونات الزنك في صورة كراتٍ صغيرة، بينما تشير الخطوط المُنقَّطة إلى وجود رابطة هيدروجينية بين ببتيدات مُرتَّبة في لُويحة بيتا مُوازِية. (مقتَبس من ملخَّص بحثي بقلم جيه دونج، وجيه إم كانفيلد، وإيه كيه ميتا، وجيه إي شوكس، وبي تيان، ودبليو إس تشايلدرز، وجيه إيه سيمونز، وزد ماو، وآر إيه سكوت، وكيه وورنكي، ودي جي لين، بعنوان: «تصميم أيون فلزي تَناسُقي لضبْط تجمُّع ألياف الأميلويد وَسُمِّيَّتها». من مَحاضِر جلسات الأكاديمية الوطنية للعلوم بالولايات المتحدة الأمريكية ٢٠٠٧، ١٠٤، ١٣٣١٣–١٣٣١٨.)

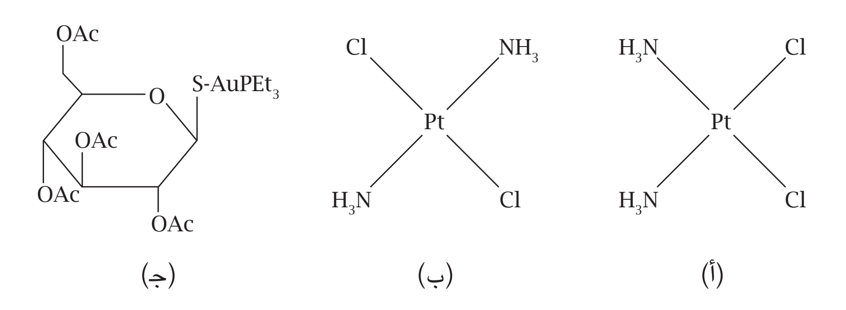
تشابُكية. ومِمَّا اكتُشِف في الآونة الأخيرة أن طبيعة المجموعات من ببتيد أميلويد بيتا التي ترتبط بأيونات النُّحاس يُمكِن أن تلعب دورًا في تزايُد التجمُّع أو تثبيطه؛ فعندما يرتبط النُّحاس في شكلٍ أو ترتيبٍ مُعيَّن، يمنع التجمع، بينما الربط في ترتيب مُختلِفٍ يُعجِّل التجمع (شكل ٩-٦). وكشفت دراسات مُصاحِبة على الخلايا العصبية للفئران أن شكل النحاس–الببتيد الذي لم يتجمَّع لم يكن سامًّا، بينما الشكل الذي تجمَّع كان سامًّا. وتدلُّ هذه النتائج على وُجود صِلة مُباشرة بين الكيمياء غير العضوية لتفاعُلات الفلز–الربيطة ووجود تأثير بيولوجي في الخلية ذات الصِّلة لفهم أسباب مرض ألزهايمر. ثَمَّةَ دراساتٌ أُخرى في مجال الكيمياء الحيوية غير العضوية تُقدِّم خلفية مُهمَّة لهذا العمل، وتضمُّ دراسات أساسية على ربْط النحاس بربيطات صغيرة وببتيدات، وتحليلات لكيفية تأثير الفلزات على بِنية الببتيد والبروتين والتغيُّرات التي تطرأ على أشكالها. ومع استمرار تعمُّق فَهْمِنا لكلِّ هذه الظواهر، تتزايد الفُرَص لتطوير علاج شافٍ لهذا المَرَض المُدمِّر. بالإضافة إلى ذلك، قد تؤدِّي معرفة كيفية تطوُّر ألزهايمر إلى توفير دلائل تتعلَّق بكيفية منع حدوثه من الأساس.

(٥) عقاقير من «ذهب»

تقع دراسات أدوار الأيونات الفلزية في مرَض ألزهايمر ضِمن مجال «الفلزات في الطب». وبالإضافة لتحليل الكيفية التي تلعَب بها الأيونات الفلزية الموجودة طبيعيًّا داخل كائنٍ حيٍّ دورًا في الصحة والمرَض، يشتمِل هذا المجال أيضًا على دراسة تأثيرات الفلزات المدخلة إلى الجسم، سَواء دُون قصد (مثل الزئبق في سوشي التونة التي تتناولها)، أو عن قَصْد في شكل عقاقير تحتوي على فلزات. أعتقد أني سأكتب قليلًا حول المُستحضَرات الصيدلانية الفلزية، التي تُعدُّ مجالًا ذا تاريخٍ طويل ومُبشِّر باستمرار.

من أكثر العقاقير القائمة على الفلزات نجاحًا سيسبلاتين وكربوبلاتين، وهي مُعقَّدات بلاتينوم (الثنائي) تُوصَف على نطاقٍ واسعٍ لعلاج عدد من أنواع السرطان، خاصةً سرطان الخِصية والمِبيَض. ولعلَّ أكثرَ ما يلفِتُ النظر في هذه العقاقير، في رأيي، مدى بساطة تركيبها؛ بالنظر إلى كون السِّيسبلاتين مُعَقَّدًا تناسُقيًّا بسيطًا (شكل ٩-٧أ). أذكر أنني كنت في مثل عُمرك تقريبًا عندما سمعتُ لأول مرَّة عن العقاقير غير العضوية، وكان أول ما تساءلتُ بشأنِه هو: «كيف لشخصٍ أن يُفكِّر في أخْذِ مُركَّبٍ بلاتيني لعلاج السرطان؟»

إنَّ القصة وراء كيفية اكتشاف نشاط السيسبلاتين المُضاد للسرطان، في الحقيقة، مُثيرة للغاية، إلى جانبِ ما تُقدِّمه لنا من إيضاحٍ لكيفية تطبيق العلم في «العالَم الواقعي»؛ ولهذا السبب، أعتقد أنها تستحقُّ أن أُوجِزها لك هنا.

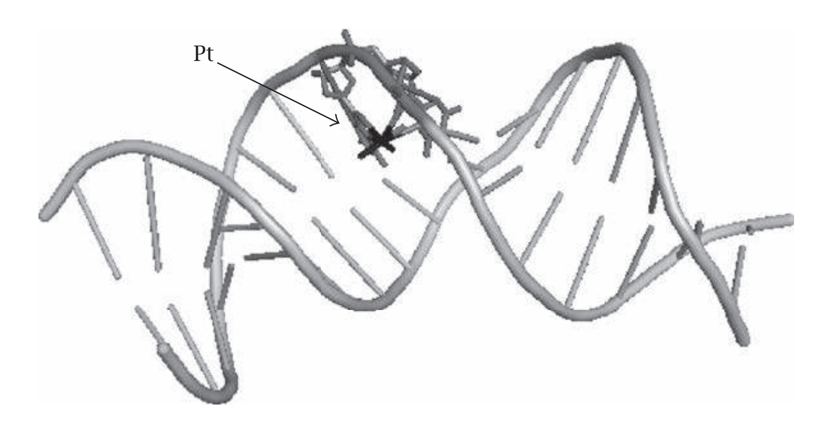


شكل ٩-٧: تركيبات (أ) cis–$Pt(NH_3)_2Cl_2$ (سيسبلاتين)، (ب) $trans$–$Pt(NH_3)_2Cl_2$، و(جـ) أورانوفين.

كان مُكتشِف نشاط السيسبلاتين المُضاد للسرطان هو بارنت روزنبرج، وهو أستاذ في الكيمياء والفيزياء الحيوية بجامعة ولاية ميشيجن. والمُثير في قصته، رغم كونه شيئًا مألوفًا، أنَّ بحثَهُ لم يكن مُوجَّهًا بأيِّ حالٍ نحو تطوير عقَّار مُضاد للسرطان أو حتى مُعقَّدات البلاتين، بل كان اهتمامه مُنصبًّا على معرفة تأثير تطبيق مجال كهربي على نُموِّ البكتيريا. عند إجراء تجربته لاحَظ أن البكتيريا الإشريكية القولونية *E. coli* التي أنماها في وجود مجال كهربي أصبحتْ أكثر طولًا بالمُقارنة بالإشريكية القولونية العادية بسبب تثبيط انقسام الخلية. ونظرًا لإجرائه تجاربَ ضابِطة دقيقة، قرَّرَ الأستاذ روزنبرج أن ما أثَّرَ على البكتيريا ليس المجال الكهربي، بل مُركَّب نتجَ أثناء التجربة. واتَّضَح أن أقطاب البلاتين تفاعَلَتْ مع مكوِّنات مُستنبت النمو البكتيري، مكوِّنةً مُركَّبات بلاتينية (ثنائية). وأظهرتْ تجاربُ أُخرى أنه كان مُعقد البلاتين ذي الصيغة $Pt(NH_3)_2Cl_2$ هو المسئول عن هذا النشاط، تحديدًا الأيزومر cis–$Pt(NH_3)Cl_2$ (شكل ٩-٧أ)، المعروف أيضًا باسم سيسبلاتين. واللافِت أنَّ الأيزومر الآخر $trans$–$Pt(NH_3)Cl_2$ (شكل ٩-٧ب) لم يكن له التأثير ذاته.

كان الاكتشاف في حدِّ ذاته في غاية الإثارة، لكن الأستاذ روزنبرج لم يتوقَّف عند هذا الحد؛ إذ أدرَكَ أن قُدرة السيسبلاتين على وقْفِ انقسام الخلية يُمكن أن تكون لها قيمة علاجية ضِدَّ السرطان، ومضى يَختبِر نَشاطه ضدَّ الأورام لدى الفئران، وكانت هذه التجارب ناجحة، وفي عام ١٩٧١، دخل السيسبلاتين في تجارب إكلينيكية على البَشَر ولا يزال حتى يَومِنا هذا من العقاقير المُهمَّة المُضادَّة للسرطان. وفي سبيل الوصول إلى هذه النتيجة النهائية، كان على الأستاذ روزنبرج ألا يسمح لنفسه باتِّباع فرضيات بسيطة، وكان عليه أن يكون على استعداد لاستكشاف مجالٍ بَحثيٍّ جديد. وما زالت الدراسات على نشاط السيسبلاتين والمُركَّبات ذات الصِّلة مُستمرة، ووفَّرت معلومات قَيِّمة عن آلية عمله على المستوى الجُزيئي، بما في ذلك كيفية ارتِباطه بالحمض النووي ليجعله ينحرِف عن مِحوَره اللَّولبي (شكل ٩-٨). وتُوفِّر هذه المعلومات الجوهرية أساسًا قيِّمًا لتطوير عقاقير أُخرى مُضادَّة للسرطان.

فئة أخرى من العقاقير غير العضوية التي وجدتِ استخدامًا إكلينيكيًّا واسعًا هي مُركَّبات الذهب (في شكل Au(I)) المُستخدَمة في علاج التِهاب المفاصل الروماتويدي، أحد أمراض المناعة الذاتية. وبالرغم من أن عقاقير الذهب مثل أورانوفين (شكل ٩-٧ج) قد أظهرت بعض النجاح في الحدِّ من الأعراض؛ فلم يَعُدْ هناك إقبالٌ على استخدامها خلال السنوات الأخيرة، نظرًا لظهور علاجاتٍ ذات مفعول أسرع وتأثيرات جانبية أقلَّ في السوق. لا تزال مُعقدات الذهب في حَيِّز الاستخدام، ولكن فقط كملاذٍ أخير. وكان ممَّا أعاق تحسين عقاقير الذهب أن الآلية التي تعمل بها في مُكافحة التِهاب المفاصل الروماتويدي لا تزال غامِضة، على الأقلِّ حتى الآن. في أوائل عام ٢٠٠٨، ذُكر أن أملاح الذهب تَعوق إطلاق بروتين يُعرَف بـ HMGB1 من نَواةِ الخلية، وهي عملية تلعب دَورًا في تعزيز الالتهاب، الذي هو سِمَةٌ مُميِّزة للمرَض، ويتمُّ ذلك من خلال تثبيط جُزَيْئين آخَرين، بروتين إنترفيرون بيتا والجُزيء الصغير أكسيد النيتريك، وهي عوامل تُعزِّز إطلاق HMGB1. والمُثير في الأمر احتواء السائل الذي يَحمي المفاصل على قدْرٍ أكبرَ بكثير من بروتينات HMGB1 من الأنسجة الأخرى في الجسم، وهو الاكتشاف الذي أيقظ من جديدٍ الاهتمام بأملاح الذهب كعِلاجات لهذا المرض. ومع تطوُّر فَهْم تأثير الذهب على نحوٍ أفضل، ربما يُمكِن تصميم علاجات قائمة على الذهب أسرع تأثيرًا وأكثر أمْنًا. قد تأتي التَّحسينات في العقاقير في شكل الذهب المُستخدَم في العلاج أو طريقة توصيل الدواء للمواضِع المُستهدَفة أو كليهما معًا. من التطوُّرات الإضافية المُفيدة في هذا الصَّدد الحصول على معلومات أكثر على المستوى



شكل ٩-٨: تركيب الناتج المُتكوِّن بين السيسبلاتين والحمض النووي، والذي حدَّده التصوير البلوري بالأشعة السينية. يَظهَر البلاتين باللون الأسود، بينما تظهر قاعدتا الحمض النووي اللَّتان تَربِطان البِلاتين كعِصِي. لاحظ انحِراف الحمض النووي عن مِحوره الحلزوني المُستقيم بطبيعته. (وَضَع التركيب كلٌّ من: يو إم أوندورف، وإم إيه رونالد، وكيو هي، وسي أو بابو، وإس جيه ليبارد الأساس لمعرفة الحمض النووي المُعدَّل بفعل السيسبلاتين بواسطة بروتينات إتش إم جي. دورية «نيتشر» ١٩٩٩، ٣٩٩، ٧٠٨–٧١٢.)

الجُزيئي عن كيفية تداخُل الذَّهب مع الجزيئات المساهمة في إطلاق HMGB1. ويُعدُّ هذا العمل مثالًا جيدًا يُوضِّح كيف يمكن لدراسةِ آلية عمل الجُزيئات على مُستوًى أساسي أن يكون لها تأثير إيجابي على حياة الناس.

إنَّ مُركبات البلاتين والذهب التي كتبتُ عنها هنا ما هي إلا أمثلة قليلة للعقاقير غير العضوية. ثمَّةَ عقاقير أخرى تُستخدَم حاليًّا، تشمل مُعقدات الجادولينيوم والتكنيشيوم التي تعمل كعوامل تبايُن للتصوير الطبي، والبلومايسين المُحتوي على الحديد، وهو عامل مُضاد للسرطان، وأملاح الليثيوم المُستخدَمة لعلاج الاضطراب الثنائي القطب، وأملاح الكالسيوم والماغنسيوم المُستخدمة كمُضادَّات للحموضة. وتشمل التطوُّرات الحديثة إدخال الفلزات في الطب والكيمياء النانوية (أو كيمياء الجُزيئات الفائقة) التي تقَع تحت مِظلة «طب النانو». وممَّا يحظى بأهمية خاصة استخدام الجُسيمات النانوية غير العضوية

كعوامل لتوصيل الدواء وكعوامل تصوير. يجِب أن تسألي الأستاذ كوهين في جامعة كاليفورنيا في سان دييجو أكثر عن هذه الأمور؛ لأنه خبير في هذا المجال.

إن استخدام الفلزات في الطب مجالٌ جاذِب لمن تَستهويهم فكرة تطوير عقاقير سوف يكون من شأنها تخفيف الأعراض وعلاج المرض، أي فكرة إحداث تأثير إيجابي ومُباشر على حياة الناس. من المُهمِّ أن تَضعي في اعتبارِكِ أن الطريق لتطوير عقَّار جديد طويل، ومُعبَّد بالصدفة كما يتبيَّن من قصة السيسبلاتين. ولكن أي دراسات تُعزِّز فَهْمَنا لكيفية تفاعل الفلزات مع الجُزيئات الحيوية، وكيفية تعامُل الخلايا والأنسجة مع كلٍّ من الأيونات الفلزية الطبيعية والمُدخلة، وكيفية مُساهمة الفلزات الموجودة طبيعيًّا في سلامة وظائف الخلية؛ سوف تُعزِّز قاعدة معرفتنا الأساسية التي هي ضرورية ليس فقط لتطوير العقاقير، ولكن أيضًا لفَهم كيفية ظهور الأمراض وتطوُّرها. وفي النهاية، فإنَّ أي مجالٍ بَحثي يَستهويكِ هو مجال سوف تتفوقين فيه، وسوف يكون وسيلةً يُمكنك بها التأثير في عالمنا؛ فمن المُثير والمُلهِم حقًّا أن تَسلُكي مسارًا مهنيًّا تُحقِّقين من خلاله إسهامًا علميًّا بأوسع مَعانيه ومن ثَمَّ للإنسانية. وهذا يَسري على أيِّ مجالٍ تُقرِّرين دخوله. آمُل أن تَعتبري الكيمياء الحيوية غير العضوية مجالًا مُتخصِّصًا في الكيمياء لأنه في رأيي، الذي لا أُنكِر أنه مُنحاز، يُتيح فُرَصًا عظيمة ويُقدِّم مجموعةً مُثيرة من المُشكلات للدراسة وطُرقًا للتطبيق. أتمنَّى لكِ الأفضل في مساركِ المِهني المستقبلي، وأتوقَّع أن أراكِ ثانيةً، ربما في مؤتمر، ربما في مكانٍ بعيدٍ مُثير.

مع أطيب أمنياتي

كارا

قراءات إضافية

Bertini, I.; Gray, H. B.; Stiefel, E. I.; Valentine, J. S. *Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity*, University Science Books, Sausalito, CA, 2007.

Bioinorganic Chemistry: Biocatalysis and Biotransformation. *Current Opinion in Chemical Biology* 2007, 7(2), 113–240.

Bioinorganic Chemistry Special Feature. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2003, *100*(7), 3562–622.

Metals: Impacts on Health and the Environment. *Science* 2003, *300*, 925–47.

Metals in Chemical Biology. *Nature Chemical Biology* 2008, *4*(3), 143–57; 168–75; 185–93.

الفصل العاشر

اكتشافات مُذهِلة

تشيتان خوسلا
جامعة ستانفورد

تشيتان خوسلا هو حامِل أستاذية ويلز إتش راوسر وهارولد إم بيتيبرِن في جامعة ستانفورد في قِسمَي الكيمياء والهندسة الكيميائية والأستاذية الفخرية في قِسم الكيمياء الحيوية. حصل خوسلا على درجة الدكتوراه عام ١٩٩٠ من معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا، وبعد إتمامه دراساتِ ما بعد الدكتوراه في مركز جون إنيز في المملكة المتحدة، انضمَّ إلى ستانفورد عام ١٩٩٢. على مدى العقدَين الماضِيَين، درس خوسلا الإنزيمات المِعيارية التي تُكوِّن فئةً من المُنتجات الطبيعية ذات الأهمية الطبية تُسمَّى البوليكيتايد واستغلَّ خصائصها لهندسة مضادات حيوية جديدة. عمَدَ خوسلا مؤخرًا إلى دراسة مرَضِ الذَّرب البطني بهدف تطوير عِلاجات لهذا المرض المُهمَل رغم انتشاره. علاوةً على ذلك، شارك في أكثر من ٢٥٠ منشورًا علميًّا و٥٠ براءة اختراع أمريكية، وهو حاصل على العديد من الجوائز والتكريمات بما في ذلك جائزة إيلاي ليلي في الكيمياء الحيوية وجائزة الكيمياء البحتة وجائزة آرثر سي كوب للباحث العلمي من الجمعية الكيميائية الأمريكية، وجائزة آلان تي واترمن من مُؤسَّسة العلوم الوطنية. انتُخِب خوسلا زميلًا للرابطة الأمريكية لتقدُّم العلوم عام ٢٠٠٦ وعضوًا في الأكاديمية الأمريكية للفنون والعلوم عام ٢٠٠٧ وعضوًا في الأكاديمية الوطنية للهندسة عام ٢٠٠٩. في عام ١٩٩٥ شارك في تأسيس شركة كوسان للعلوم الحيوية، وهي إحدى الشركات العامة المُتخصِّصة في التكنولوجيا الحيوية والتي طورت مضادات حيوية جديدة معتمدة على البوليكيتايد. وأخيرًا،

يُعدُّ خوسلا أيضًا مُؤسِّس ومدير ألفاين للمُستحضرات الدوائية، وهي شركة تُطوِّر دواءً إنزيميًّا فمويًّا اكتُشِف في مَعملِهِ لعلاج الداء البطني.

عزيزتي أنجيلا

إنَّ واحدًا من أشدِّ المجالات غير المطروقة إثارةً بالنسبة إلى الكيميائيين يقَع عند نقطة التِقاء الطبِّ بالكيمياء. هنا سأركِّز على مجموعةٍ فرعية من المُشكلات عند نقطة الالتقاء تلك، والتي تُسمَّى الأمراض اليتيمة. هدَفي هو إقناعُكِ أنَّ هذه الترسانة من الأمراض تُمثِّل فُرصةً واعِدة على نحوٍ استثنائي أمام الأجيال الجديدة من الكيميائيين.

دَعيني أبدأ بِتناوُل الأسئلة الثلاثة التي تتبادَر إلى الذِّهن على الفور: (١) ما هو المرض اليتيم؟ (٢) لماذا يجِب أن تهتمِّي به؟ (٣) كيف يُمكن للكيمياء أن تُحدِث تغييرًا؟

(١) ما هو المرَض اليتيم؟

على الرَّغم من أن مُصطلَح المرض اليتيم يَعني الكثير من الأشياء بالنسبة إلى كثيرٍ من الناس، فان له معنًى مُحدَّدًا نسبيًّا في أوساط الطبِّ الحيوي؛ ففي الولايات المتحدة الأمريكية، مَثلًا، يُعرَّف بكونه مرضًا يُصيب أقلَّ من ٢٠٠ ألف مواطن. تتضمَّن الأمراض اليتيمة الأمراض النادرة للغاية مثل مرض جنون البقر، وهو مرض نادر جدًّا (لِحُسن الحظ) حتى إنَّ المُختصِّين لم يُشخِّصوا إلا بِضع حالات في العقود العديدة الماضية، وتشمل أيضًا الكثير من الأمراض الاستوائية الواسِعة الانتشار، مثل الملاريا، التي لا تنتشر بدرجة كبيرة في الولايات المتحدة الأمريكية.

ثمَّة سببان على الأقلِّ يُفسِّران لماذا تستحقُّ هذه الأمراض انتباهكِ. أولًا، تُعدُّ الأمراض اليتيمة، بحُكم طبيعتها في الغالب، مَيدانًا لم تَطْرُقه الجهود البحثية؛ فمن المُستبعَد أن تُوجِّهَ صناعة المُستحضرات الدوائية جُهدَها لهذه الحالات نظرًا لأنها تُقدِّم القليل من الحوافز المالية، ومن غير المُحتمَل أيضًا أن ينخرِط عُلماء الأحياء في دراستها؛ وذلك لنقص النماذج الحيوانية المُمثِّلة لهذه الأمراض، باستثناء القليل من الأمراض المندلية (الاضطرابات الأُحادية الجين)، هذا بالإضافة إلى تدنِّي مُعدلات الإصابة بها، ممَّا يجعل من الصعب دراستها في البشر. لذا فبَين أنبوبِ الاختبار والمريض فجوة هائلة، ولن يكون من المُبالَغة القول إن صحَّة (بل وفي بعض الأحيان نجاة) مريض مُصاب بأحد الأمراض

اليتيمة تعتمد على جودة الرؤية الجزيئية المُنبثِقة من أنبوب الاختبار. إن أنابيب الاختبار، كما تَعلمين جيدًا الآن، هي المَوقع الذي يشهد العمليات الكيميائية. إليكِ مرَض جُوشيه، وهو مرض وِراثي خطير يُؤثِّر على الكثير من أعضاء الجسم، مثالًا على ذلك. فحتى وقتٍ قريب، لم يكن بِوُسْع العلماء إلا أن يُقدِّموا للمَرضى علاجًا داعمًا يشمل مُسكِّنات الألم والتدخُّل الجراحي. أما اليوم فثمة إنزيم يُسمَّى إيميجلوسيريز، تنتجه تقنيات الحمض النووي المُؤتلف (وهي أساليب لصنع كميات كبيرة من بروتين مطلوب)، قادر على الحدِّ من مُعظم أعراض المُصابين بمرض جوشيه؛ إن هذا لَمثال جيد لما تنطوي عليه كيمياء أنابيب الاختبار من فاعلية. ثانيًا، إنَّ هذا الميدان يتَّسِم بثرائه وتنوُّعِه الهائل. على الرغم من انخفاض مُعدَّل انتشار أيٍّ من هذه الأمراض، بِحُكم طبيعتها، فإن هناك أكثر من ٥٠٠٠ مرَض يَتيمٍ مُختلف، ومُعظمها يفتقِر إلى أدواتٍ ذات فاعلية إكلينيكية لتشخيصها أو إدارتها أو مُعالجتها أو الشفاء التامِّ منها. هذا يَعني أنَّ هُناك الملايين من المرضى المُصابين بأمراضٍ مثل مرض جُوشيه في انتظار علاج من شأنه أن يغيِّر حياتهم. في عصر الطب الجُزيئي كالذي نشهده الآن، يمكنكِ أن تُمضي حياتك كاملةً تحاولين انتقاء مَسارِكِ عبْر دُروب المُشكِلات المُحفِّزَة لطاقتك الفكرية دون أن تَشعُري مُطلقًا بأنك تعملين في مجالٍ مكتظ فكريًّا.

إذن فأنتِ على استعدادٍ أن تُشاركي في حياةٍ من الدراسات حول الأمراض اليتيمة. باعتبارِكِ كيميائية، من أين تبدئين؟ الإجابة تتوقَّف على عدَّة اعتبارات. إذا كان اهتمامك قد توجَّه بالفعل إلى مرضٍ يتيمٍ مُحدَّدٍ عن طريق صِلة شخصية ما، فيُمكنك أن تَبدئي بالحصول على مزيدٍ من المعلومات عنه من خلال أدبيَّات الطب الحيوي، أما إذا لم يكن لديكِ مشروع مُحدَّد مُفضَّل، فألقي نظرةً على المواقع الإلكترونية للمنظمة الوطنية للأمراض النادرة (http://www.rarediseases.org) أو إدارة الأمراض النادرة التابعة لمعاهد الصحة الوطنية الأمريكية (http://www.rarediseases.info.nih.gov). بالنسبة إلى المُبتدئين، أنصَحُ بالتعرُّف عن قُربٍ على السِّمات الإكلينيكية لمرضٍ يُثير اهتمامكم. اذهَبي للتحدُّث مع طبيب. تعرَّفي على بعض المرضى وأفراد أسرهم. بسبب قلَّةِ انتشارها، فإن مُعظم المُصابين بالأمراض اليتيمة يخضعون للفحص على يدِ المُتخصِّصين في المعاهد الأكاديمية بدلًا من المُمارسين العموميِّين، ولهذا إيجابيات وسلبيات؛ فواحدة من السلبيات المُحتملة هي أنك قد لا تَجدِين خبيرًا مَحليًّا مُتخصِّصًا في المرض محلِّ اهتمامك (رغم أنه في جامعة كاليفورنيا، سان دييجو، ستجدين على الأرجح خبيرًا واحدًا في كل مرض تقريبًا).

أما الميزة، على الجانب الآخر، فهي أن كثيرًا من المعلومات حول المرض محلِّ اهتمامك قد تتركَّز في هذه المراكز؛ لذلك قد يكون من السهل نسبيًّا الوصول إلى تلك المعلومات. وكلَّما ازداد فَهْمك للطبيعة الفعلية للمشكلة (وليس فقط تصورك للمشكلة) ستكونين أكثر تَمكُّنًا عندما تَنطلِقين في رحلتك وسط الأساسيات الجُزيئية للمشكلة بحثًا عن أنماطٍ وعلاقاتٍ سَبَبِيَّة وحلول.

على المستوى الجُزيئي، تتميَّز الخلايا أو الأنسجة أو الأعضاء بدرجةٍ هائلة من التعقيد، ويُقال إن المرء لا يَسعُهُ فَهْم ظاهرة بيولوجية مُعينة كما ينبغي حتى يُعيد تشكيل جوهرها داخل أنبوب اختبار مُستخدِمًا جُزيئات مُحدَّدة، وهذه الخطوة تُعدُّ نقطة البداية في حلقة الوصل بين الكيمياء والأحياء. يسعى الكيميائيون المُهتمُّون بالأحياء إلى مُحاكاة السلوك الجوهري للكائنات والخلايا في خصائص فُرادى الجُزيئات وتفاعُلاتها بعضها مع بعض. تسمح لهم أيضًا هذه القدرة بإعادة تشكيل جوهر مرضٍ ما داخل أنبوب اختبار، وذلك بدراسة كيفية انحِراف السلوك الجُزيئي الحيوي. في حالة الأمراض اليتيمة، فإن للكيمياء القُدرة على خلْق مسارٍ جُزيئي، انطلاقًا من الفرضيَّة الأشدِّ بساطةً وبدائيَّة. إن المنطق الجُزيئي لبيولوجيا الأمراض عادةً ما يشمل جُزيئًا حيويًّا ذا وفرةٍ غيرِ معتادة أو جُزيئًا حيويًّا غير مُتوفِّر، أو جُزيئًا حيويًّا في غير موضعه الصحيح، أو جزيئًا حيويًّا ذا خللٍ تركيبي. إن تحديد سبب وطبيعة أي خطأ من هذا القبيل داخل أنبوب اختبار وتوصيفه يُمثِّل الكيمياء في صورتها المثالية، وغالبًا ما يُعَدُّ الخطوة الأولى نحو تطوير تشخيصٍ أو علاجٍ جديد لمَرَضٍ بَشريٍّ ما.

دَعِيني أُوَضِّح بعضًا من التعليقات المذكورة سلفًا مُستعينًا بتجربتي الخاصة مع أحد الأمراض النادرة، ألا وهو مرَض الذرب البطني. مرض الذرب البطني (والمعروف أيضًا بالداء البطني أو الداء الزُّلَاقي أو الاعتلال المعوي الجلوتيني أو الذرب اللامداري) هو مرض التِهابي يسبِّب ضَعْف الامتصاص في الأمعاء واختلال بِنية الأمعاء الدقيقة وعدم تحمُّل الجلوتين، وهو خليط مُعقَّد من البروتينات ذات الأهمية الغذائية والموجودة في الحبوب الغذائية الشائعة مثل القمح والشيلم والشعير. على الرغم من أن المَرَض كان يُعَد غيرَ شائعٍ إلى وقتٍ قريب، فإن العديد من الدراسات الوبائية تُشير إلى أن مُعدل انتشار مرض الذرب البطني يتراوَح بين ٠٫٥ و١٫٠٪ في مُعظم أجزاء العالم. كغيرها من الاضطرابات المناعية، مثل مرض السُّكري من النوع الأول والتِهاب المفاصل الروماتويدي والتصلُّب المُتعدِّد، فإن كِلا العامِلَين الوِراثي والبيئي يَلعَبان دَوْرًا في البدايات الأولى للذرب

البطني. لكن خِلافًا لهذه الأمراض، فإن التعبير عن الذرب البطني يَعتمِد على التعرُّض الغذائي للجلوتين. تخفُّ أعراض المرض حين يُستبعَد الجلوتين من غذائهم وينتكسون إذا أُعِيدَ مرَّةً أخرى في نظامهم الغذائي؛ ولذلك فإن الذرب البطني يتميَّز عن بقية الأمراض الالتِهابية المُزمِنة بوجود عاملٍ بيئي بالغ الأهمية حدَّدَهُ العلماء.

عادةً ما يظهَر المرض في الطفولة المُبكرة مَصحوبًا بأعراضٍ شديدة تشمل الإسهال المُزمن وانتِفاخ البطن وضَعف النمو، ويُعاني هؤلاء الأطفال من ضَعفٍ عامٍّ حاد. ولكن، بالنسبة إلى كثيرٍ من المرضى، قد لا تتطوَّر الأعراض إلا في فترةٍ لاحِقة من حياتهم عندما يُسبِّب المرض الإعياء والإسهال وفقدان الوزن وفقر الدم والأعراض العصبية. إن الذرب البطني مرض مُزمن وقد يزيد، إن لم يُعالَج، من خطورة الإصابة بمُضاعفات مثل أمراض العظام والعُقم والسرطان. لا يُوجَد خيار علاجي مُتاح لمرضى الذرب البطني؛ العلاج الوحيد هو الالتزام مدى الحياة بنظامٍ غذائي صارِمٍ خالٍ من الجلوتين. من الصعب جدًّا المُداوَمة على استبعاد الجلوتين تمامًا من الغذاء. إلى جانب استخدامه على نطاقٍ واسع باعتباره مادَّةً غذائية، فضلًا عن كونه مادة إضافية تُستخدَم لتعزيز خصائص الغذاء، يُعدُّ الجلوتين مُكوِّنًا لا يُنَوَّه عنه في مُعظم الأطعمة المحفوظة في عبوات وزجاجات ومعلبات. علاوةً على ذلك، لا تتوفَّر المنتجات المُعتمَدة الخالية من الجلوتين على نطاقٍ واسِعٍ، وعادةً ما تكون أغلى بكثيرٍ من نظيراتها المُحتوية على جلوتين. من الأمور غير المُستغرَبة هو ما أوضحَهُ العديد من الدراسات الإكلينيكية الحديثة، وهو أن الخلل في وظيفة الأمعاء يستمرُّ لدى الكثير من المرضى رغم الجهود المبذولة لاستبعاد الجلوتين من نظامهم الغذائي. ثَمَّةَ حاجةٌ مُلحَّة لتطوير بدائل علاجية آمِنة وفعَّالة لمَرضى الذرب البطني عِوضًا عن الاتباع الدائم لنظام غذائي صارم خالٍ من الجلوتين.

(٢) على الجبهة الداخلية

تنامى اهتمامي بمرض الذرب البطني عام ١٩٩٩، حين تبيَّن أخيرًا أنَّ ابني ذا السنوات الثلاث مُصاب بهذا المرض بعد توعُّكٍ طويلٍ وضَعفٍ في النمو. سرعان ما تعلَّمتُ ثلاثة دروسٍ حول المرَض، اثنين منها فقط استخلصتُهما من المَراجِع العلمية. أما عن الدرس الأول، فقد بدأتُ أُدرك مدى خفاء الجلوتين، رغم انتشاره، في حياتنا اليومية؛ فهو لا يُوجَد في المخبوزات والمكرونات فقط، بل وفي جميع أنواع الأغذية المُصنَّعة والبضائع الاستهلاكية

غير المُتوقَّعة (صلصة الصويا، والأظرف البريدية مُجرَّد مثالَين). ثانيًا، من واقِع اطِّلاعي على المَراجِع العلمية، نما لديَّ تقدير لطبيعة المرض الوراثية، وهو ما دفعني وزوجتي، بالتالي، إلى الخضوع للاختبار. للأسف الشديد، اكتشفْنا أنَّ زَوجَتي تُعاني أيضًا من الدَّاء البطني وفي مرحلةٍ مُتقدِّمة منه. واليوم، فإنَّ تناوُل ولو كمية ضئيلة من الجلوتين في وجباتهما (وهو أمر ليس نادِر الحدوث للأسف خاصة إذا تناوَلْنا الطعام خارج المنزل)؛ كفيلٌ بأن يُصيب زوجتي وابني بِوَعكةٍ صحية عنيفة. إنَّ إمضاء ما يقرُب من ثلاثة عقود من حياتها بنظامٍ غذائي عاديٍّ بينما تُعاني من مثل هذا المرض المناعي الخطير لهو أمرٌ يستحقُّ التأمُّل. ثالث هذه الدروس، وربما أوثَقُها صِلة بهذه الرسالة، هو أنَّني قد أُصِبتُ بالدهشة لِما أبداه الكيميائيون من إغفالٍ تامٍّ للذرب البطني باعتباره فُرصة بحثية، رغم أنه ربما يكون مرَض المناعة الذاتية الوحيد (أي مرض يدمِّر الجهاز المناعي بسببه نفسه بدلًا من مُهاجمة الأجسام الغريبة) الذي تتسبَّب فيه مادة كيميائية مُحدَّدة جيدًا لكنها مُعقَّدة (جلوتين).

بعد يَومَين من تلقِّي الأخبار فيما يخصُّ تشخيص زَوجتي، تلقَّيتُ مُكالمة من الدكتورة ريتا كولويل (مديرة مُؤسَّسة العلوم الوطنية حينها) تُبلِّغني عن اختياري للحصول على جائزة آلان تي واترمن لعام ١٩٩٩. من مزايا هذه الجائزة أنها تتضمَّن مِنحةً سخيَّةً غير مُقيَّدة لمُدَّة ثلاث سنوات. على الفور تقريبًا، عقدتُ العزْم على توظيف الأموال في دراسة مرَض الذرب البطني. لن يُمكِّنني هذا المسعى فقط من تكوين فَهْمٍ أعمق لمُشكلةٍ قُدِّر لها أن تُلازِم أُسرتي، بل سيمنحني فُرصةً أيضًا لتوعِيةِ بعضٍ من أفضل الطلَّاب وأنجبِهم بشأن أهمية الكيمياء في دراسة الأمراض المناعية.

(٣) دَور الكيمياء

كان توجُّهنا لدراسة الذرب البطني قد حفَّزه جُزئيًّا إدراكُنا أنه يتميَّز عن باقي أمراض المناعة الذاتية البشرية بمُلاءمته للوصول إلى حلولٍ عن طريق الكيمياء. كما أوجزنا سلفًا، فإن المادة الكيميائية المُسببة للمرض، وهي الجلوتين، قد تحدَّدت دون لبْس؛ لذا فقد افترضنا (ولا نزال نعتقد) أنه ينبغي أن يكون بالإمكان تعيين نقطة ضَعْف هذا المرض من خلال تعقُّب مسار الجلوتين ببساطة. إننا، إجمالًا، نُواصِل جهودنا في مَعمَلِنا لاكتشاف وإيجاد نَوعَين من الأساليب العلاجية. في أحدِ هذَين المَنهجين، نسعى للتخلُّص

من سُمِّيَّة الجلوتين قبل أن يَضُرَّ بالعضو الرئيسي المُتأثِّر (الأمعاء الدقيقة). في استراتيجية تكميلية، نسعى إلى تثبيط واحدٍ أو أكثر من البروتينات البشرية غير الضرورية والتي تُعدُّ عاملًا مساعدًا في المراحل المُبكِّرة من الاستجابات المُمرِضة للجلوتين الغذائي داخل المرضى. سأُقدِّم لكِ فيما تبقَّى من هذه الرسالة تقريرَ حالةٍ مُوجزًا عن كلٍّ من المَنهجَين؛ وذلك لأوضِّح لكِ كيف تُؤدي الكيمياء دورًا محوريًّا في جهودنا لترجمة الرؤية العلمية إلى علاج عَمَلي للمرضى.

بدايةً، إليكِ خلفية مُختصرة وبسيطة عن كيمياء البروتينات. البروتينات هي بوليمرات مكوَّنة من ٢٠ نوعًا من الأحماض الأمينية الهامَّة غذائيًّا وترتبِط معًا مثل حبَّات العقد. يُرمَز إلى كلِّ حمض أميني بحرْفٍ من الحروف الأبجدية. يُوضِّح شكل ١٠-١ التركيبات الكيميائية لثلاثةٍ من هذه الأحماض الأمينية، وذلك لأهميَّتها الخاصة فيما يلي من قصةٍ سأرويها. على سبيل المثال، تحتوي عُبوة الدقيق التي تَبتاعُها من متجر البقالة مئاتٍ من البروتينات الجلوتينية، تشترك جميعها في أنها غنية بلبنات البرولين P والجلوتامين Q. يوضح شكل ١٠-٢ مُتتاليات الحمض الأميني لاثنين من تلك البروتينات الجلوتينية.

البرولين P | الجلوتامين Q | حمض الجلوتاميك E

شكل ١٠-١: التركيبات الكيميائية للبرولين P، والجلوتامين Q، وحمض الجلوتاميك E.

أجريتُ سلسلةً من التجارب في الفترة بين عامي ٢٠٠٠ و٢٠٠٥ بالتعاوُن بين مُختبري ومختبر خبير المناعة النرويجي الرائد، لودفيج سوليد، أظهَرَتِ الأساس التركيبي لسُمِّيَّة الجلوتين في مرض الذرب البطني؛ فقد أظهرَتْ أبحاثُنا، على وجه التحديد، أنَّ البروتينات الجلوتينية المُمثلة، مثل ألفا٢-جليادين وجاما٥-جليادين (شكل ١٠-٢)، يصعُب على القناة الهضمية لدى الثدييات هضمُها. عند تناوُلِك للبروتين في طعامك، تنقسِم جُزيئات

MNIQVDPSSQVQWPQQQPVPQPHQPFSQQPQQTFPQPQQTFPHQPQQQFP
QPQQPQQQ**FLQPQQPFPQQPQQPYPQQPQQPFPQ**TQQPQQLFPQSQQPQQ
QFSQPQQQFPQPQQPQQSFPQQQPPFIQPSLQQQVNPCKNFLLQQCKPVSLV
SSLWSMIWPQSDCQVMRQQSCQQLAQIPQQLQCAAIHTVIHSIIMQQEQQQG
MHILLPLYQQQQVGQGTLVQGQGIIQPQQPAQLEAIRSLVLQTLPTMCNVYVPP
ECSIIKAPFSSVVAGIGGQYR

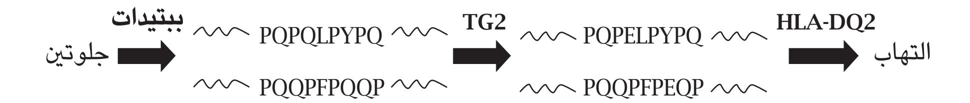
شكل ١٠-٢: مُتتالِيات الحمض الأميني لاثنين من البروتينات الجلوتينية، ألفا٢-جليادين (بالأعلى) وجاما٥-جليادين (بالأسفل). لاحظي كثرة بقايا البرولين P والجلوتامين Q. المُتتاليات المكتوبة بالحروف الداكنة تُمثِّل الببتيدات المُقاوِمة للانهيار الهضمي. انظري النص لمزيدٍ من التفاصيل.

البروتين الفردية أولًا إلى سلاسل أقصر من الأحماض الأمينية، تُسمَّى «الببتيدات»، ثم تتحلَّل في نهاية المطاف إلى الأحماض الأمينية نفسها، من خلال عمليةٍ يُطلَق عليها «التحلل البروتيني»، والأحماض الأمينية الناتجة هي المواد الفعلية التي يَمتصُّها الجسم البشري. تبدأ عملية التحلُّل البروتيني للبروتين الغِذائي في المَعِدة لكنها يَحدُث أغلبها في الأمعاء الدقيقة العُليا عن طريق نشاط إنزيمات تُسمَّى «البروتياز». تتَّسِم العملية في مُجملها بكفاءة مُذهلة في حالة البروتينات الغذائية الأكثر شُيوعًا، غير أنَّ البروتينات الجلوتينية تُعدُّ استثناءً جديرًا بالملاحظة؛ فالتحلُّل البروتيني للبروتينات الجلوتينية في القناة الهضمية يُنتِج ببتيدات غريبة من أربعةِ أوجه؛ أولًا، هذه الببتيدات أطول كثيرًا من الببتيدات المتوسطة الناتجة عن البروتينات الغذائية الأخرى. ثانيًا، تحلُّلها اللاحِق إلى أحماضٍ أمينية يفتقِر بشِدَّة إلى الكفاءة؛ ومن ثَمَّ تبقى هذه الببتيدات الجلوتينية على حالها دون تحلُّل عبْر الأمعاء الدقيقة العُليا. ثالثًا، يتعرَّف على هذه الببتيدات الجلوتينية إنزيم آخَر موجود في الأنسجة المعوية، يُسمَّى ترانسجلوتاميناز٢ TG2، والذي يُحوِّل جلوتامينات مُختارة في هذه الببتيدات إلى أحماضٍ جلوتاميكية. (انظُري إلى الفارق الكيميائي بين الجلوتامين وحمض الجلوتاميك في شكل ١٠-١؛ ربما يُعطيكِ ذلك فكرةً عمَّا يفعله ترانسجلوتاميناز٢ للببتيدات الجلوتينية.) وأخيرًا، يُعزِّز هذا التعديل الكيميائي من استعداد هذه الببتيدات للارتباط ببروتين بَشري آخر، HLA-DQ2، وبِمُجرَّد ارتباطها بـ DQ2، تصِل العملية إلى نهايتها؛ تنشأ استجابة التِهابية حادَّة، ينجُم عنها تلَفٌ مَعوي وسُوء تغذية والتِهابات في جميع أنحاء الجسم.

من الأمثلة الواضحة لِمثل هذه الببتيدات هو الببتيد ذو البقايا الثلاثِ والثلاثين والمُستمدُّ من ألفا٢-جليادين، LQLQPFPQPQLPYPQPQLPYPQPQLPYPQPQPF (شكل ١٠-٢). يصف شكل ١٠-٣ الآليات التي يقوم عليها تكوين هذا الببتيد وطبيعته الالتِهابية. يُظهِر شكل ١٠-٢ استجابةً شبيهةً تمامًا يُثيرها الببتيد ذو البقايا الثماني والعشرين والمُستمدُّ من جاما٥-جليادين.

عندما بدأتْ تبرُز الاكتشافات الجوهرية السابق ذِكرُها، برَز إلى الوجود أيضًا أمَلٌ في التوصُّل إلى استراتيجية علاجية بسيطة لكنها ذات فاعلية مُحتمَلة لعلاج هذا المرض. لقد افترضْنا أنه في حالِ أمكن التحقُّق من قُدرة الإنزيمات الفموية على الهضم السريع لببتيدات الجلوتين المُسبِّبة للتَّسَمُّم المناعي، مثل الببتيد ذي البقايا الثلاثِ والثلاثين، بينما يتقلَّب الطعام داخل المَعِدة، فسيكون من المُمكن التخلُّص من سُمِّيَّة الجلوتين الغذائي قبل وصوله إلى الأمعاء الدقيقة. لأسبابٍ أشرْنا إليها سابقًا، أثار اهتمامنا الإنزيمات التي تَشقُّ بقايا الجلوتامين والبرولين في البروتينات الجلوتينية الغنية بالجلوتامين والبرولين، وقد اكتشف العلماء حاليًّا إفرازَ مثل هذه الإنزيمات من طائفةٍ مُتنوِّعة من الكائنات الدقيقة والنباتات؛ اثنان منها، يَضمَّان بروتيازًا خاصًّا بالجلوتامين من نباتِ الشعير وبروتيازًا خاصًّا بالبرولين من جرثومة، خضَعا مُؤخَّرًا للتجارب الإكلينيكية البشرية. بالرغم من أنه ستمضي عدة سنوات قبل التحقُّق من جدواهما الإكلينيكية، فإنَّني آمُل أن يَمنحكِ ما سبق فِكرةً عن كيفية ترجمة الرؤى الكيميائية البسيطة إلى استراتيجيات إكلينيكية.

إذا تأملتِ الرسم المُوضَّح في شكل ١٠-٣، فربما تُدركين أنَّ هناك منهجًا تكميليًّا لحماية المرضى من الآثار السَّامَّة للجلوتين الغذائي وذلك عن طريق تثبيط نشاط ترانسجلوتاميناز٢، وهو ما قد يُوقِف بدَورِه الالتهاب الناجم عن الجلوتين. في عام ١٩٩٩، افترضْنا أن ترانسجلوتاميناز٢ ربما يكون مُستهدفًا عقَّاريًّا آمنًا وفعَّالًا لعِلاج الداء البطني استنادًا إلى مُلاحَظَتَين. أما الملاحظة الأولى، فإن أغلب الببتيدات الجلوتينية المُحفِّزة للاستجابات الالتهابية في قناة المريض الهضمية يتولَّى ترانسجلوتاميناز٢ التعرُّف عليها وتعديلها؛ ويُعدُّ مثل هذا التعديل حدَثًا مُبكِّرًا حاسِمًا في التفاعُل الضائر الذي يُبديه المرضى حيال الجلوتين الغذائي. إذن، لو أمكن تثبيط نشاط ترانسجلوتاميناز٢ أثناء عبور الطعام إلى القناة الهضمية، فربما يَسعُنا إيجاد علاجٍ فعَّال. ثانيًا، أوردَتِ المَراجِع العلمية بالفعل أمثلة لفئران مُعدَّلة جينيًّا أوقف العلماء نشاط جين ترانسجلوتاميناز٢ فيها، وقد لُوحِظ أنهم بحالةٍ فسيولوجية وتناسُلية طبيعية، وهو ما يُشير إلى أن التثبيط المَوضعي



شكل ١٠-٣: التفاعُلات الكيميائية الرئيسية في المسار والتي تحفِّز البروتينات الجلوتينية الغذائية من خلالها التِهابَ الأمعاء الدقيقة لدى المُصابين بالداء البطني. الببتيدات مثل المُتتالية ذات البقايا الثلاث والثلاثين من ألفا٢-جليادين والمُتتالية ذات البقايا الثماني والعشرين من جاما٥-جليادين تظهر كخطوطٍ مُتعرِّجة مع ذِكرٍ صريحٍ لجُزءٍ من مُتتالِياتها. ترانسجلوتاميناز٢ TG2 يُحوِّل الجلوتامينات والأحماض الجلوتاميكية في هذه الببتيدات. ترتبط الببتيدات الناتجة بـ HLA-DQ2 وتحفِّز الالتِهاب. لَمزيدٍ من التفاصيل، طالِعي النص.

لهذا الجين داخل أنسجة القناة الهضمية قد لا ينطوي على مخاطرَ صحيةٍ للمرضى على المدى البعيد. وهكذا، دلَّت هاتان الملاحظتان معًا على أن تثبيط ترانسجلوتاميناز٢ قد يكون أسلوبًا آمِنًا وفعَّالًا لحماية المُصابين بالداء البطني من تأثيرات الجلوتين الضارَّة. وفي حين تبقى الحاجة إلى التحقُّق الإكلينيكي من صحَّة هذه الفرضية، فسوف تُقدِّم الكيمياء مُجدَّدًا الأدوات البالغة الأهمية.

لقد عملنا على مدار السنوات الخمس الماضية على إنتاجِ مُثبِّطٍ صغيرِ الجُزيئات لترانسجلوتاميناز٢ بحيث يُمكن استعماله كعقَّار تجريبي في البشر. بالتزامن مع ذلك، نُحاول تطوير نموذجٍ حيواني لِمثل هذا العقَّار الإكلينيكي المُحتمل. استكشفنا ثلاث فئاتٍ مُختلفة من المُثبِّطات الاصطناعية لترانسجلوتاميناز٢ وأنتجنا نَموذجَين لقردٍ وقارِضٍ لاختبار هذه المُركَّبات، آمِلين أن يتسنى لنا خلال العامين أو الثلاثة أعوام القادمة تجربة أحدِ هذه المُثبطات إكلينيكيًّا في سبيل إثبات جدوى مفهومه. ثمَّة ثلاث نتائج مُحتملة لهذه الدراسة؛ فقد نُدرِك، من ناحية، عدَم إمكانية الوقاية من هذا المرض الناتج عن الجلوتين، حتى في حال ثَبَّطنا الترانسجلوتاميناز٢ المعوي، وقد نكتشف، من ناحيةٍ أُخرى، أن المُثبِّط الصغير الجُزيئات الذي توَصَّلْنا إليه ذو فائدة إكلينيكية للمرضى في ظِلِّ تَصوُّرات مُعيَّنة مُتحكَّم بها. سيكون لدَينا حِينها عقَّار مُحتمَل ومُستهدَف ثبتت جدواه الإكلينيكية، ولن يمر وقت طويل قبل أن يصِل مثل هذا العقَّار إلى الأسواق. ولكن ينبغي ألا نُغفِل وجود

تصوُّرٍ آخَرَ قد تُؤدِّي فيه تجاربنا إلى التحقُّق من فاعلية ترانسجلوتاميناز٢ كمُستهدَفٍ عقَّاري، لكن يتبيَّن لنا أن العقَّار المُحتمل مُرتبِط بمشكلاتٍ أخرى غير ذات صلة، وتعود الكُرة في هذه الحالة إلى ملعب الكيمياء لإيجاد علاج أفضل.

آمُل أن أكون قد مَكَّنتُكِ من استشعار أهمية الكيمياء في ميدان الأمراض اليتيمة. في حالة الذرب البطني، مضى نِصف قرنٍ منذ حدَّد دبليو كي ديك، طبيب الأطفال الهولندي، الجلوتين باعتباره المُحفِّز البيئي الرئيسي لهذا المرض، وخلال هذه المدة، خضع انتشار المرض ومُسبِّباته للدراسة المُستفيضة على يدِ علماء الأحياء والأطباء الإكلينيكيِّين، غير أنه تعرَّض للإهمال التام بوصفه فُرصة علاجية، وإنَّني لأعتقِدُ اعتقادًا جازمًا أنَّ بوُسْع الكيمياء سَدَّ هذه الثغرة في العَقد القادم. إن الداء البطني ليس فريدًا من نوعه على الإطلاق بين الطائفة الواسعة من الأمراض اليتيمة. إليكِ على سبيل المثال الالتهابات المعوية المُسبِّبة للإسهال؛ على الرغم من كونها، لحُسن الحظ، نادِرة الحدوث في الولايات المتحدة الأمريكية، فإن مثل هذه الالتهابات تسبب ما بين ١٫٦ و٢٫١ مليون حالة وفاة سنويًّا في مُختلِف أنحاء العالم، أغلبها تقَعُ بين الأطفال الذين تقلُّ أعمارهم عن خمس سنوات في بلدان العالم النامي. إن جيلكِ يتمتَّع بالتأكيد بقوَّة الإرادة والذكاء اللَّازِمَين لحلِّ هذه المشكلة، وإن كان الأمر كذلك، فسيكون مَيدان الكيمياء بلا شَكٍّ نُقطةً مُمتازة للانطلاق. إنني لأشجِّعُكِ على التفكير في سلوك هذا المسار من الدراسة المُتقدِّمة خلال مَسيرتك الأكاديمية.

أطيب الأماني

تشيتان خوسلا

قراءات إضافية

Bethune, M. T.; Khosla, C. Parallels between pathogens and gluten peptides in celiac sprue. *PLoS Pathogens* 2008, *4*, e34.

Fasano, A. Surprises from celiac disease. *Scientific American* 2009, *301*, 54–61.

Maeder, T. *The Orphan Drug Backlash*, Scientific American, 2003, pp. 81–87.

Petri, W. A.; Miller, M.; Binder, H. J.; Levine, M. M.; Dillingham, R.; Guerrant, R. L. Enteric infections, diarrhea, and their impact on function and development. *Journal of Clinical Investigation* 2008, *118*, 1277–1290.

الفصل الحادي عشر

الحمض النووي الراقص

سينثيا جيه بوروز
جامعة يوتا
سينثيا جيه بوروز هي أستاذ مُتميز في الكيمياء بجامعة يوتا، حاصلة على درجة البكالوريوس من جامعة كولورادو والدكتوراه من جامعة كورنيل وكانت قد تعاونَتْ كزميل أبحاث ما بعدَ الدكتوراه مع جيه إم لين، الحائز على جائزة نوبل، في ستراسبورج بفرنسا. عمِلَت بوروز كعضوٍ في هيئة التدريس بجامعة ستوني بروك قبل أن تنتقِل إلى يوتا عام ١٩٩٥. تنصَبُّ اهتماماتها البحثية على الكيمياء العضوية الحيوية مع التركيز على الحمض النووي والحمض النووي الريبوزي. بوروز مُتزوِّجة من عالِم الكيمياء الفيزيائية، سكوت أندرسن، ولديهما ثلاثةُ أطفال (ثلاثة توائم)، لوريل هي أصغرهم بفارِق دقيقة واحدة.

مرحبًا أنجيلا

مضَتِ البروفة النهائية ليلةَ أمس على ما يُرام؛ شكرًا لسُؤالك. اختار مسرح الأطفال للفنون الاستعراضية بجامعة يوتا، في إطار حفله المُوسيقي السنوي، مَوضوعاتٍ علميةً ليُصمِّم حولَها عروضًا موسيقية واستعراضية مُبتكرة تحت عنوان ساينتيا. تولَّت كلُّ فرقةٍ تصميم رقصةٍ تُسلِّط الضوء على فروعٍ علمية مُختلفة، بدءًا من الأحياء والطب وانتهاءً بالفيزياء والإلكترونيات. تتتبَّع خيوط القصة رحلة شابَّةٍ تُدعى آشا يَصحبُها بروفيسور عجوز حكيم لكنه غريب الأطوار (أليسوا جميعًا كذلك؟) في رحلةٍ داخل آلةِ الزمن الخاصة به لزيارة ماضي كوكبنا وكونِنا وحاضِرهما ومُستقبلِهما. من المُقرَّر أن

تُساعد هذه الرقصات المُشاهدين على التعرُّف على الفيروسات والليزر والغابات المطيرة ولبِّ الأرض الداخلي وكتاب نيوتن «الأصول الرياضية»، بينما يتراوَحُ سِياق العرض من النطاق المِجهري وحتى النطاق المَجرِّي، بِلا مُبالَغَة.

ابنتُنا لوريل في الصفِّ العاشر هذا العام؛ لذلك كانت ترقُص مع طلَّاب الفرقة الثانوية الأولى والتي تُخرِج استعراضاتِها آيمي ديلي. لقد كانتْ لوريل شَغوفةً بِعِلم الفلك منذ نعومة أظافرها، ولذلك عندما طُلِبَ من فرقَتِها تصميمُ رقصةٍ عن «المَجرَّات»، ابتهجتْ للغاية. دامت فترة الاستعدادات ستَّةَ أشهُر، أمضت فِرقَتُها أغلبَها في التعرُّف على أشكال المجرَّات وتكوينها وحركتها ثُمَّ مُحاولة ترجمة هذه المفاهيم إلى صورةٍ استعراضية. اقترحتْ في بداية العمل على ماري آن لي، المخرجة الفنية لبرنامج تانر دانس، الاستعانةَ بخُبراء من الأقسام العلمية في جامعة يوتا لإضفاء المِصداقية العلمية على الرقصات المُصمَّمة. دعت فرقة لوريل البروفيسور باولو جوندولو، من قسم الفيزياء، وهو خبير في عِلم الكونِيَّات والطاقة المُظلِمة. عرض البروفيسور صُورًا مُذهلة من مرصد هابل الفضائي تُوضِّح الفروق بين المجرَّات الحلزونية والبيضاوية وغيرها من أنواع المجرَّات. أثناء البروفة النهائية ليلة أمس، كانت تنُّورات الراقِصات المُلتفَّة المُرصَّعة بالنجوم والمُتألِّقة باللَّون البنفسجي إضافة لصُورة الأشكال والحركات المَجرِّية المتنوعة أثناء الاستعراض.

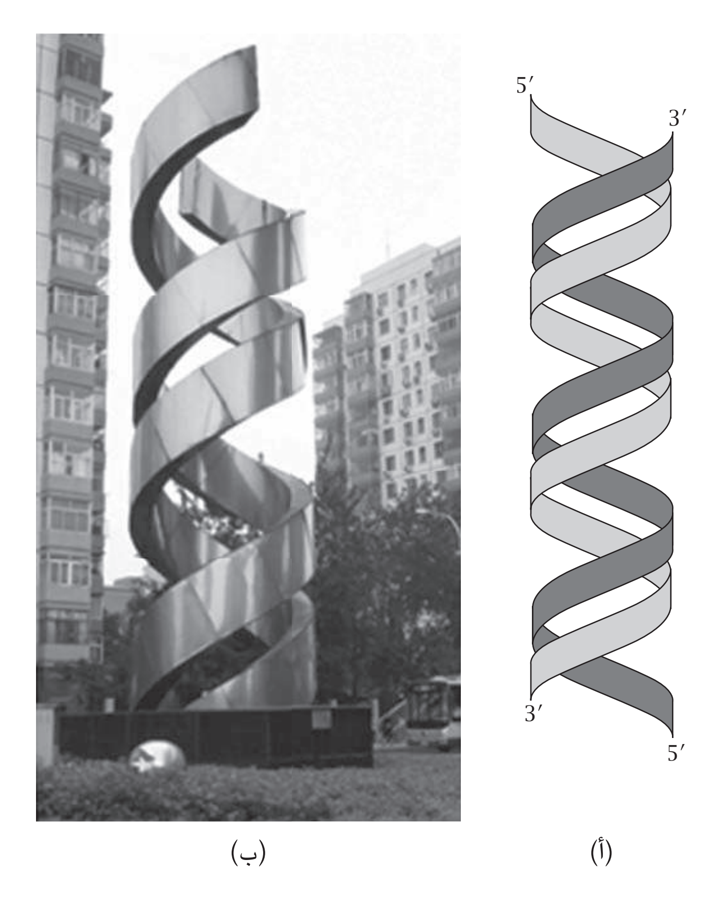
كانت مُهمَّتي أن أكون «الخبيرة» المُتطوعة في مجال الحمض النووي للصف التاسع، الذي تتولَّى إخراج رقصاتِهم تينا ميساكا. لقد عكَفَ مُختبري على دراسة كيمياء الحمض النووي والحمض النووي الريبوزي لما يقرُب من عشرين عامًا، غير أنَّنا لم نَزَل عاجِزين عن فَهْم جميع التفصيلات المُعقَّدة لهذَين الجُزَيئين الحيَويَّين ذَوي الأهمية البالغة. بالرغم من ذلك، فقد أجرينا مُناقشة رائعة حول بعضٍ من المعلومات الرَّاهنة عن تكوين هذَين الحمضين، ولا سيما الجوانب الديناميكية للحمض النووي والتي هي من الأهمية بمكانٍ بالنسبة إلى وظيفته. ممَّا أثار إعجابي أنَّ بعضًا من طُلَّاب الصف التاسع قادرون على طرح مثل هذه التساؤلات الصَّعبة عن النتائج الطبية للتغيُّرات الطارئة على شفرتنا الوراثية. أعتقد أنكِ قد تَهتمِّين أيضًا بالاطلاع على مُقتطفاتٍ من مُناقشتنا.

(١) نُبذة من التاريخ والمعلومات العامة والأساسيَّات

في ١٩٥٣، طرَح جيمس واطسون وفرانسيس كريك البنية الحلزونية المُزدوجة للحمض النووي استنادًا إلى البيانات القائمة على التصوير البلوري بالأشعَّة السِّينية التي حصلت

عليها روزاليند فرانكلين (ساير، ١٩٧٥). لطالَما حازتْ هذه البنية الحلزونية المزدوجة على الإعجاب من الناحية المِعمارية باعتبارها شكلًا أنيقًا أخَّاذًا (انظري شكل ١١-١)، لكن عندما يُنشَأ من الخشب أو الزجاج أو الصُّلب، فإنه يتَّسِم بالصلابة والثَّبَات، وهو ما لا يصدق على الحمض النووي بأي حال! فَبِالنظر إلى كونه جُزيئًا، فإن الحمض النووي في حالة حركة دائمة، وينبغي أن يكون كذلك نظرًا لأنه يُعَدُّ مُستودَع المعلومات بالنسبة إلى الشفرة الوراثية. تخيَّل لو أن جميع الكُتُب في مكتبةٍ ما قد التصقَتْ بالأرفُف، فلن نتمكَّن أبدًا من الاطلاع على مُحتوياتها. لذا، فمن المُلائم تمامًا تصوير الحمض النووي وكأنه رقصة تتولَّى تغيراتها الشكلية تصميم العمليات الجارية داخل الخلية.

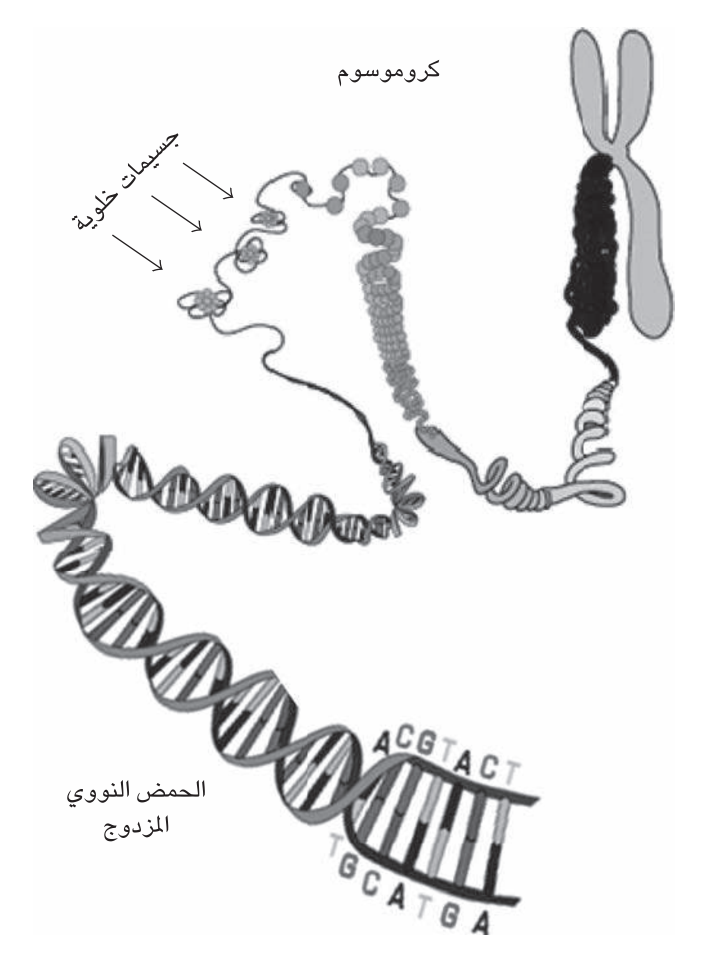
تتَّصِف جُزيئات الحمض النووي في كلِّ خليةٍ بالطول البالغ؛ يُعدُّ هذا واحدًا من المفاهيم الأولى حول بِنية الحمض النووي والذي يوضِّح السبب في أن هذه البنية لا يُمكن أن يكون الحمض النووي مُجرَّد قضيبٍ صُلبٍ بسيط مُلتوي الشكل. لو تَخيَّلنا أنَّ جُزيئات الحمض النووي الموجودة داخل كروموسوماتك الستة والأربعين قد اصطفَّتْ طرفًا إلى طرف وامتدَّت كأشكالٍ حلزونية مُزدوَجة، فإن طولها سيكون مترين تقريبًا، أو أكثر من ٦ أقدام. كيف يُمكن لهذه الجُزيئات أن تَسعَها نواة خلية يبلُغ قُطرها عُشْر ملِّيمتر تقريبًا؟ ينبغي للحمض النووي أن ينحني، وهو ينحني ببراعةٍ شديدة. فكِّري في هذا: تتكوَّن المُتتالية الجينومية من قواعدَ أربع: جوانين G وأدينين A وثايمين T وسايتوسين C. ترتبط هذه القواعد ببعضها من خلال عمود فقري قِوامه السكر والفوسفات. إن ترتيب الحروف ...GATC أو ربما ...CGCGTAGTAAC يُحدِّد ترتيب الأحماض الأمينية التي ستجتمِع معًا داخل مُتعدِّد الببتيدات لتكوين بروتين مُحدَّد. تتميَّز بعض المُتتالِيات بالصَّلابة النسبية فلا تنثني؛ بينما تبرَع متتاليات أخرى في تشكيل تشوُّهات طفيفة أو حتى انزياحات تسمَحُ للحلزون بالالتفاف الفائق. يُتيح هذا الالتفاف للحمض النووي تطويق مجموعة من البروتينات الهستونية الأساسية والتي تُعبِّئ حلزون الحمض النووي داخل جُسيمات خلوية، تمامًا مثلما تنتظِم حبَّات العقد في الخيط. يتواصل الالتفاف حتى يَصير لديك تلافيف داخل تلافيف، وتتَّسِع النَّواة لهذه الكروموسومات المُكثَّفة. يَحدُث كل هذا نتيجةً لوقوع تغيُّرات طفيفة في مُتتالِيَةِ الحمض النووي مِمَّا يسمح بمقدارٍ ضئيل من الالتفاف، وفي حال تواجُد مواقع الالتفاف هذه مرة كل عشْر قواعد، وهي لفَّة واحدة من



شكل ١١-١: (أ) رسم ثنائي الأبعاد على ورقةٍ للشكل الحلزوني المُزدوج الذي يُمثِّل الحمض النووي. (ب) تمثال ثلاثي الأبعاد لشكل حلزوني مُزدوَج وسط مدينة بكين.

الحلزون، فإنها تجتمع معًا لتُشكِّل التفافة ضخمة ثُمَّ حلقات دائرية في نهاية المطاف، كما يتضِّح من شكل ١١-٢.

الآن، ماذا يحدُث عندما نريد أن «نقرأ» إحدى متتابعات الجينوم المدفونة داخل هذا الملف من التلافيف؟ لو كُنَّا في مكتبة، لكان علينا التوجُّه إلى القسم الصحيح وإيجاد الرفِّ



شكل ١١-٢: الحمض النووي المزدوج يلتفُّ حول البروتينات الهستونية لتشكيل جُسيمات خلوية تُواصِل الالتفاف أكثر فأكثر حتى تصير كروموسومات مُعبأة بإحكام.

الصحيح والعثور على الكتاب الصحيح والوصول إلى الفصل الصحيح، ثُمَّ الشروع في نسْخ الجزء محلِّ اهتمامنا. إن الديناميكيات التي تُوجِّه كيفية حدوث هذا كله داخل الخلية هي أقصى ما توصلتْ إليه الأبحاث الراهِنة في مجال الحمض النووي. تؤدِّي بروتينات مُحدَّدة

هذه الوظيفة عن طريق إعادة بناء الكروموسومات من أجل إتاحة مجال للوصول إلى الأجزاء المُستهدفة.

ربما تُوضَع أيضًا واسمات على الحمض النووي، فيما يُشبِهُ العلامات المَرجِعية داخل الكتب. فعلى سبيل المثال، قد تُضاف ذرَّة كربون واحدة في صورة مجموعة الميثيل CH_3 إلى السايتوسين لإحداث اضطرابٍ طفيفٍ في شكل الحمض النووي في تلك النقطة، بحيث يتسنَّى للبروتينات المُنقِّبة خلال الحمض النووي تَمييز ذلك القِسم المرة التالية كقِسم مُختلِف. تُمثِّل عملية مَثيلة الحمض النووي جُزءًا من مجال علم الوراثة اللاجينية المُزدهِر وهي من قبيل الشفرة الفائقة التي تُغطِّي الجُزء العلوي من التسلسُل القاعدي A, T, G, C والتي تتولَّى تثبيط جِينات مُعيَّنة لم تعُدْ هناك حاجة إليها، في وقتٍ لاحِق من حياة الشخص مثلًا. استمرارًا للعملية، ما زِلنا بحاجةٍ إلى العثور على الجين محلِّ الاهتمام؛ لذا يظلُّ حلزون الحمض النووي يلفُّ ويدور حول الجُسيمات الخلوية مثل الدودة القيَّاسة، وذلك في سبيل إظهار مُختلف قطاعات الحمض النووي، وبمُجرَّد العثور على نقطة البداية لِجِينٍ ما، نُصبِح على استعدادٍ لنسْخ المُتتالية الجينية وتكوين الحمض النووي الريبوزي.

النَّسْخ هو عملية نسْخ نموذج سالب (أو مُكمِّل) من النموذج المُوجَب للحمض النووي. نظرًا لأن الحمض النووي مُكوَّن من شَريطين، فإن لدَينا شفرة وراثية ونُسْخة مُقابلة احتياطية. في بِنية الحلزون المُزدوج التي تخيَّلاها، وصف واطسون وكريك هذا بمفهوم الزَّوج القاعدي: يكوِّن الجوانين G ثلاث روابط هيدروجينية مع السايتوسين C، والأدينين A يكوِّن رابطتين هيدروجينيتين مع الثايمين T (انظري شكل ١١-٣). إن هذا التكامُل هو ما يُؤدِّي إلى آلية نسْخ الحمض النووي (إديلسون ١٩٩٨). تكمُن جميع معلومات المُتتالية داخل شريطٍ واحدٍ من الحمض النووي؛ أما الشريط الآخَر فهو بمنزلة نُسخة احتياطية، وإن كانت سالبة.

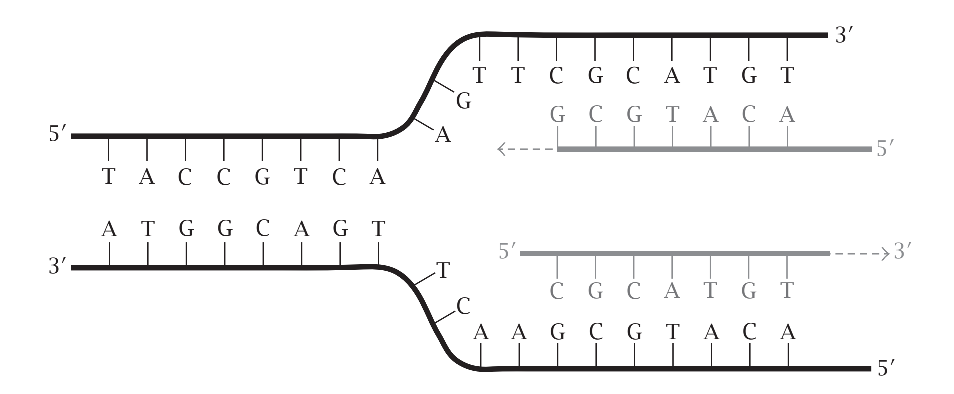
أثناء النسخ، لا ننسخ إلا الشريط النموذجي للحمض النووي وذلك بتخليق شريط مُكمل من الحمض النووي الريبوزي يسمى الحمض النووي الريبوزي المرسال. يعتمد الحمض النووي الريبوزي على الريبوز كسكر بدلًا من ريبوز منقوص الأكسجين ويستخدم اليوراسيل (وهو U تنقصه مجموعة ميثيل) بدلًا من الثايمين. إن مثل هذه الاختلافات الدقيقة تمنح الحلزون شكلًا مختلفًا، وهو ما يسمح للخلية بأداء مهام متخصصة. ينطلق الحمض النووي الريبوزي المرسال متوجهًا نحو الريبوسوم، خارج النواة، حيث تتمثل وظيفته في توفير الشفرة لتخليق تسلسل من الأحماض الأمينية في جزيء بروتيني جديد.

G·C　　A·T

شكل ١١-٣: شريطان مُكمِّلان من الحمض النووي مُرتبطان معًا بالتزاوُج القاعدي حيث تصنع أزواج G·C ثلاث روابط هيدروجينية بينما تصنع أزواج A·T رابطَتَين هيدروجينيَّتَين. بالنسبة إلى السايتوسين، يُمكن استبدال ذرَّة الهيدروجين المُشار إليها باللون الغامق بمجموعة ميثيل CH_3 وهو ما ينتج ٥-ميثيل سايتوسين، واسمة للتخلُّق المُتوالي. في حالة الحمض النووي الريبوزي، تُستبدَل مجموعة الميثيل CH_3 في الثايمين بِذرَّة هيدروجين H (مكوِّنةً يوارسيل U) وجميع مواقع ′2 (ذرات الهيدروجين المُشار إليها باللون الغامق فوق السُّكريات) تحمِل مجموعات الهيدروكسيد OH بدلًا من الهيدروجين H.

يتحقَّق مفهوم نسْخ الحمض النووي أيضًا في عملية التضعيف وليس في عملية النسْخ فقط، ويكمُن الفرق في أن شَريطي الحمض النووي كليهما يلعَبان دَور القالب أو النموذج لإنتاج نُسختَين مُكملتين، وهو ما يُسفر عن خلق نسخةٍ مثالية (أو هكذا نأمل) من الجينوم (شكل ١١-٤). هذا هو ما تَحتاجُه قُبَيل انقسام الخلية. تتَّسِم عملية التضعيف بالتعقيد إلى حدٍّ كبير، وتتطلَّبُ الجهود المُنسِّقة لكثيرٍ من البروتينات. أوَّلًا تحتاج إلى حلِّ شَريطي الحمض النووي وفصلِهما عن بعضهما. يَجري نَسْخ الشريطين لاحقًا بطُرق مُختلفة، وذلك نظرًا لأنهما يَنطلِقان في اتِّجاهاتٍ مُعاكسة (أحدهما ′3 ⟵ ′5 والآخر ′5 ⟵ ′3؛ حيث تُشير الأرقام إلى نهايتي الروابط السُّكرية) ولأن إنزيمات البوليمريز لا تُحفِّز التخليق إلا في اتجاه. ′3 ⟵ ′5 يجري تخليق شريطٍ واحد باستمرار (شكل ١١-٤، بالأعلى) بينما يتطلَّب الشريط الآخَر إزالة نموذج الحمض النووي على نَحوٍ مُتكرِّر لإجراء عملية تخليق القطعة. تتَّصِل هذه القطع المُتقطِّعة معًا في مرحلةٍ لاحقة.

لم يجِد الطلَّاب على خشبة المسرح صعوبةً في تمثيل الأزواج القاعِدية المُكملة للحمض النووي وشرائطه المُلتفَّة. أما التضعيف فكان أشدَّ صعوبة لأن شريطي الحمض النووي



شكل ١١-٤: قراءة الحمض النووي ونَسْخُه. الشرائط الأصلية مُوضَّحة باللون الأسود والنَّسْخ بالرمادي. في حالة النَّسْخ، يُنسَخ شريط واحد فقط (بالأعلى) كمُكمِّل للحمض النووي الريبوزي، فيدخل الجوانين G مُقابل السايتوسين C، والأدينين A مُقابل الثايمين T، وهكذا. في حالة التضعيف، يُنسَخ الشريطان كلاهما كمُكمِّلات للحمض النووي. يَجري تخليق الشريط العلوي باستمرارٍ في اتجاه ′3–′5، بينما يجري تخليق الشريط السفلي في قِطَعٍ ثم تتَّصِل معًا لاحقًا.

يؤدِّيان مَهامَّ مُختلفة في أوقاتٍ مُختلفة، ومع وجود عشرين طالبًا فقط في الفِرقة؛ فمن الصعب إيضاح ما تفعله بِضع مئاتٍ أو آلافٍ من قواعد الحمض النووي في هذه الرَّقْصة المُتقَنة التي تُسمَّى التضعيف. بالرغم من ذلك، نجحتِ الرَّقْصة في إثبات حقيقةٍ مفادها أن بوُسْع المرء فرْض النظام على جميع هذه الوقائع التي تبدو فوضويةً في ظاهرها.

(٢) تَضرُّر الحمض النووي وطفراته وإصلاحه

لقد قطعَتِ الأبحاث المَعنية بتضعيف الحمض النووي شَوطًا طويلًا منذ واطسون وكريك. نحن الآن نعرف أن هناك ما يقرُب من ٢٠ بُروتينًا مُختلفًا في الخلية البشرية تلعب أدوارًا مُختلفة، مثل البوليمريز أو الإنزيمات التي تحشد الموحودات الصغيرة الأدينين والثايمين والجوانين والسايتوسين في بوليمر الحمض النووي الطويل في تسلسُلٍ صحيح. لكي ينتج نُسخة دقيقة من قواعد الجينوم البشري البالغ عددها ١٠^٩، لا بُدَّ من نَسْخ الحمض

النووي دون ارتكاب أكثر من خطأ واحدٍ في $١٠^{١٠}$ خطأ! كيف يُمكن هذا؟ حسنًا، إنه ليس ممكنًا، غير أن إنزيمات البوليمريز تقترِب بالفعل من هذه النسبة. فإنزيمات البوليمريز عالية الدقة، أثناء تخليق الحمض النووي، لا تُخطئ إلا في قاعدة واحدة من بين كل $١٠^{٤}$ قاعدة، كما أن أغلبها يحتوي على نطاقٍ «لتصحيح الأخطاء»، يتولَّى التحقُّق من صحة التسلسُل المكوَّن للتوِّ والتأكُّد من أنَّ القواعد مُكمِّلة لبعضها الآخر. في حال عدَم توافُقِها، ينزِع المُصحِّح الغُرَز ويُحاوِل من جديد، وهذا من شأنِهِ أن يُقلِّص من مُعدَّل الخطأ إلى حواليَ خطأ في $١٠^{٧}$ خطأ. تَعْمَد إنزيمات الحمض النووي الإصلاحية بعد ذلك إلى مسح الحزون المُزدوَج، لا سيما قبل النَّسخ وقبل التضعيف، بحثًا عن أخطاء. إذا عثرَتِ الإنزيمات على اضطرابات في الحلزون، تَبرُز المقصَّات الجُزيئية لنزْع الجُزء الفاسِد ثم يتقدَّم البوليمريز المُتخصِّص لوضع القواعد الصحيحة في مُقابِل النموذج. وهكذا يُمكن نسْخ الأزواج القاعدية في الحمض النووي والبالغ عددُها ٣ مليارات على نحوٍ شِبه مثالي.

أيكفي هذا؟ بالطبع. فنحن، برغم كلِّ ما سبق، في حاجةٍ إلى بعض التَّبايُن في جينوماتنا، وإلا فسوف نبدو كالمُستنسَخين، ولن يكون ثَمَّ إمكانية للتكيُّف والتطور. يختلف تسلسل الحمض النووي داخل البَشَر غير المُرتبطين بصِلة عن بعضهم الآخر بنسبة ٠٫١٪ تقريبًا، بينما يختلف تسلسُل الحمض النووي داخل البشر عن نظيره داخل القِرَدة بنسبة ١٪ تقريبًا، وتزيد هذه النسبة قليلًا عند المُقارنة بين البشر والفئران. يُعدُّ التوصُّل إلى الطُّرق الخفية التي تختلِف بها الجينومات البشرية عن بعضها الآخر، لا سيما تلك الاختلافات التي تُسفِر عن قابليةٍ وراثية للإصابة بمرضٍ مُعيَّن، أحد الأهداف الرئيسية لمشروع الجينوم البشري الرامي إلى تطوير الطبِّ الشخصي. أتوقَّع أن يشهَدَ هذا الحقل البحثي توسُّعًا يفُوق التصديق خلال حياتك المهنية.

لا تُمثِّل الأخطاء التي ترتكبها إنزيمات البوليمريز إلا بعضًا من التغيُّرات أو الطفرات المُلاحَظة في الجينوم؛ ففي بعض الأحيان لا تملك هذه الإنزيمات إلا أن تُخمِّن القاعدة التالية اللازم إدخالها نظرًا لإصابة القاعدة النموذجية بضرَرٍ كيميائي على نحوٍ ما؛ ممَّا يَحول دُون تمييزها والتعرُّف عليها. إليكِ مثالين مُستمدَّين من ظاهرة الإجهاد التأكسُدي، وهي تسرُّب جذور الأكسجين الحرَّة من عمليتي التنفُّس والأيْض وهجومها على قواعد الحمض النووي. لنبدأ بالجوانين، وهو القاعدة الأكثر عُرضة للأكسدة، وعادةً ما ينتج عن أكسدته ٨-أكسوجوانوسين (أو OG)؛ حيث أُضيفَتْ ذرَّةُ أكسجين إلى ثماني ذرَّات كربونية (انظري شكل ١١-٥). لا يبدو أنَّ هذا من شأنه أن يُحَوِّل الزوج القاعدي إلى

G · C

أكسدة

إصلاح

OG(*anti*) · C(*anti*)

دوران،
تضاعف

إصلاح

OG(*syn*) · A(*anti*)

تضاعف

T · A
(طفرة)

شكل ١١-٥: يُمكن أن يتعرَّض الزوج القاعدي G · C لطفرةٍ مُتحوِّلًا إلى الزَّوج القاعدي T · A عن طريق الأكسدة إلى ٨-أكسوجوانوسين OG، والدَّوران بزاوية ١٨٠ درجة، وإدراج الأدينين خطأً مقابل ٨-أكسوجوانوسين.

السايتوسين C، لكن يُمكن أثناء التضاعُف أن تنقلِب قاعدة ٨-أكسوجوانوسين لتقدم مجموعة مُختلفة من الذرَّات اللازمة للترابُط الهيدروجيني. والآن، فإنَّ قاعِدتها المُكمِّلة هي الأدينين A بدلًا من السايتوسين C. إذا تعرَّض الشريط المُحتوي على الأدينين للتضاعُف، فإن الثايمين المُكمِّل سوف يَستقرُّ في المَوضِع المُقابل، والذي كان المَوضع الأصلي للجوانين. تُسمَّى هذه العملية طفرة التبدال $G \rightarrow T$. تحدُث مثل هذه الوقائع التأكسدية ١٠٠٠٠ مرة تقريبًا في كلِّ خلية يوميًّا؛ لذا فإن لم نُصحِّح مثل هذه الأخطاء فسوف نتعرَّض جميعًا لطفرةٍ تُحوِّلنا إلى عفنٍ غروي بنهاية الأسبوع! (حسنًا، ربَّما لن نكون عفنًا غُرويًّا، لكن شكلَنا لن يكون لطيفًا.)

يُعدُّ إصلاح الحمض النووي عمليةً مُنقِذة لحياة الجينوم (ديفيد، ٢٠٠٧). يجري العديد من الآليات المُوازية للتخلُّص من القواعد المُتضرِّرة جرَّاء جُذور الأكسجين أو النيتروجين أو المواد السامَّة المُتواجِدة في الطعام أو الهواء أو مُجرَّد زيادة في نوع تفاعُلي بالقُرب من الحمض النووي في توقيتٍ خاطئ. فالإنزيمات المسئولة عن إصلاح الحمض النووي ببتر القواعد تمسَحُ الجينوم بحثًا عن قواعدَ غير مُناسبة، ثم تكسِر الرابطة بين القاعدة والسُّكَّر بحيث تتمكَّن إنزيماتٌ أخرى من التجمُّع لتثبيت القاعدة الصحيحة في مُقابل النموذج غير المُتضرِّر. إن تراكُم أضرار الحمض النووي المُربِكة لعمليات الإصلاح، أو تراكم إنزيمات الإصلاح المَعيبة، قد يؤدي إلى أمراضٍ خطيرة من بينها السرطان والشيخوخة؛ فمع تراكُم أضرار الحمض النووي وطفراته، تقلُّ كفاءة الخلية وقد تُفضِّل الموت في نهاية المطاف على أن تُضاعِف جينومها المُختل. في الواقع، إنَّ التحكُّم في عملية إصلاح الحمض النووي لهوَ أمرٌ يَتوقُ إليه الكيميائيون حقًّا؛ فلو تمكَّنتِ من التوصُّل إلى الجُزيئات التي تُعزِّز من إصلاح الحمض النووي، فإن هذا من شأنه أن يَقي من السرطان والشيخوخة، أو إذا نجحتِ في تقديم علاجاتٍ للخلايا السرطانية المُثبِّطة لعملية إصلاح الحمض النووي، فسوف تموت هذه الخلايا من تلقاء نفسها. ها هو أُفُقٌ آخَر مفتوح على مِصراعَيه أمام كيميائيةٍ شابَّة لها اهتمام بالحمض النووي والطب.

(٣) التصوير الراقص للحمض النووي

أمضيتُ مع فِرقة الصفِّ التاسع وقتًا طويلًا مُتحدِّثين عن تضرُّر الحمض النووي وطفراته وإصلاحه، وأقدمتِ المجموعة على تجرِبةِ إفساد تَسلسُلاتهم ثُمَّ إصلاحها. لستُ على يقينٍ

من أن المُلاحَظ العابر كان بإمكانه تفسير جميع ما انطوى عليه هذا الاستعراض من تعقيدات، ولكن لمعرفتي بالنقاشات التي يقوم عليها الاستعراض، فكنتُ أعتقد أنه مُذهِل.

بالنسبة إلى الملابس، فقد صمَّمتْ كلٌّ من سينثيا وويندي ترنر فساتين من القماش الشبكي، خاطتا فيه أشرطةً من الأنشوطات الزرقاء والصفراء والخضراء والحمراء، وهي الألوان الرئيسية التي تُمثِّل اللبنات الأساسية ذات القواعد الأربع. كان كلُّ نمَطٍ من الألوان التي اصطبغ بها الفستان فريدًا، تمامًا كالشخص الذي ارتداه! لقد استمتعتُ بتقديم المساعدة في متجر الأزياء، كانت حِياكة القماش الشبكي الخشِن مهمَّةً عويصةً قليلًا، لكن تثبيت الأنشوطات المُلوَّنة كان عملًا مُفعمًا بالمرَح. لقد حاولتُ تمييز الأنماط التي صمَّمْتُها بينما الرَّاقصون يَدورون سريعًا على المسرح، لكن كلَّ شيءٍ حدَثَ بسرعة بالغة حالتْ دون ذلك.

تولَّى تريستان مور تأليف الموسيقى لكلِّ جُزء من الاستعراض، وقد جرَّبْنا يومًا ما الأصوات التي يُمكن أن تُصاحِب استعراضًا راقصًا للحمض النووي. وبينما كنت ألقي مُحاضرة عن تركيب الحمض النووي وتضاعُفِه، كان تريستان يُسجِّل صوتي، ثُمَّ طلَبَتِ الآنسة تينا من الطُّلَّاب أن يَصيحوا قائلين كلماتٍ مُقتبَسة ممَّا ناقَشناه. سمعتُ «لفائف اللفائف» و«أزواج قاعِدية مُكمِّلة» و«نموذجك الشخصي الخاص» و«ستة مليارات قاعدة» و«طفرة». بعدَها بدقائق معدودة، أعاد تريستان تشغيل ما قد ألَّفَه على جهاز دمج الأصوات، وكانت مقطوعة مُطرِبة يتخلَّلها صوتي المُشوَّش بعضَ الشيء وهو يُردِّد «لفائف من لفائف من لفائف ...» و«طفرات، طفرات، طفرات ...» أجرى الرَّاقِصون عرضًا تجريبيًّا مصحوبًا بالمُوسيقى، وكانت مُحاولة أولى رائعة. خضع العرض النهائي، بلا شك، لتعديلات مُحسِّنة وأحكم الراقصون ضبْط التزامُن، كما جرى إثراء الرقصات بمزيدٍ من المفاهيم العلمية والعناصر الفنية، وأخيرًا أسهمت الأزياء والإضاءة في نجاح المشروع.

لم أندَم على شيءٍ في هذا المشروع عدا عجزي عن تغطية كلِّ ما تتضمَّنُه كيمياء الحمض النووي من موضوعاتٍ أثناء حديثي إلى الرَّاقصين. يتعلَّق مجالي البحثي بتضرُّر الحمض النووي المُؤدِّي إلى الطفرات، وندرس التأكسُد الإضافي لقاعدة ٨-أكسوجوانوسين الذي تناولتُه سابقًا؛ يُعدُّ ٨-أكسوجوانوسين محطة نشطة لمزيد من التأكسُد مُنتجًا مركبات الهيدانتوين، وهي مركبات مُسببة للطفرات بنسبة ١٠٠٪ في اختبارات الخلايا البكتيرية؛ لذا فنحن في حاجةٍ حقيقية لمعرفة مدى تكرار وقوع هذه الأضرار وتوقيتها

وعواقبها وكيفية اتقائها. أبتناول المزيد من فيتامين إي؟ هل نحن بحاجةٍ لتناوُل المزيد من الجِزر والكيوي؟ أنا شخصيًّا أفضِّل إضافة المزيد من الشوكولاتة إلى نظامي الغذائي!

يُعَدُّ عِلم الوراثة اللاجيني، كما أسلفت، أحدَ المجالات الناشئة في أبحاث الحمض النووي حيث تُسفِر عملية بسيطة تُضاف خلالها ذرَّة كربون واحدة، مجموعة ميثيل، إلى قاعدة سايتوسين (لتكوين ٥-ميثيل سايتوسين) لها تأثير بالغ على ما إذا كان هذا القِسم من الحمض النووي سيخضع للنسْخ أم لا (بيرد، ٢٠٠٧). بيد أن العملية يكتنفها قدْرٌ من الغموض يَفوق كثيرًا ما كان يُعتقَد في البداية. لا تؤدِّي مجموعات الميثيل دائمًا إلى إسكات الجينات؛ فعلى سبيل المثال، تحتاج إحدى نُسختَي كروموسومات X في النساء، في ظنِّنا، إلى الإسكات، لكن دراسات حديثة أظهرت أن كروموسوم X نشطًا قد يشهد مزيدًا من المثيلة مقارنة بقرينه الصامت. إن هذه مسألةٌ مُحيِّرة للغاية وتَستدعي مَزيدًا من البحث.

(٤) دَعِينا لا نَنْسى الحمض النووي الريبوزي

هناك أيضًا الحمض النووي الريبوزي RNA، الذي يُمكن أن يُقال إنه يُثير تساؤلاتٍ علمية تفُوق ما يُثيره الحمض النووي. غالبًا ما يتكوَّن الحمض النووي الريبوزي من شريطٍ واحدٍ يلتفُّ حول نفسه مُشكِّلًا مُنعطفات ومُنحنيات صَليبية الشكل والعقد الكاذبة. اكتشف العلماء في السنوات الأخيرة أن عددًا من الأحماض النووية الريبوزية الصغيرة تعمَل داخل الخليَّة بصُورٍ فعَّالة: فالأحماض النووية الريبوزية المُتداخِلة الصغيرة والأحماض النووية الريبوزية الميكروية قادرة على تنظيم تكوين البروتينات، مِمَّا يعني أن إدخال مثل هذه الأحماض إلى الخلية قد يكون له استخداماتٌ دوائية طبية.

بالعَودة إلى بَدْء الحياة، نعلم أيضًا كيف لعِب الحمض النووي الريبوزي دَور الجُزيء الأوَّلي الذي أدَّى المهامَّ الحديثة للحمض النووي والبروتينات (ياروس، ٢٠١٠). إن لمجموعة مُعينة من الأحماض الأمينية الريبوزية خواصَّ تحفيزيةً أو تنظيمية مثل البروتينات، بل ربَّما كان التسلسُل القاعدي للحمض النووي الريبوزي نظامَ حفظ المعلومات الأصلي. يعكف مُختبرُنا على دراسة كيفية تطوُّر بعض الفيتامينات الحديث، مثل الرايبوفلافين، من اللَّبِنات الأساسية للحمض النووي الريبوزي؛ كما نسعى لصُنع تجاربَ قد ترسُم نموذجًا للعمليات الحيوية التي شهدتها الأرض البدائية منذُ عدَّة مليارات من السنين

(بروز، ٢٠٠٩). في ظلِّ افتقارنا إلى آلةِ الزمن التي امتلَكها البروفيسور في ساينتيا، ليس بوُسْعِنا إلا أن نفترِض اختلاط الهواء والماء والتُّربة وضوء الشمس لتكوين أولى العتائق.

وهكذا، بوُسْعكِ يا أنجيلا أن تَرَي هذا الكمَّ الهائل من التفاصيل الكيميائية التي تتضمنها دراسة الحمض النووي والحمض النووي الريبوزي، وأنه لم يزلْ أمامنا الكثير. حين أُجيل الفكرَ في أهمية الحمض النووي بالنسبة إلى حياتنا ومِقدار ما هو موجود من هذه المادة فوق سطح الأرض، يَفيض قلبي رَهبةً ومَهابة. تحتوي كلُّ خلية على نُسخة واحدة من الجينوم، أي ما يُوازي مِترَين من الحمض النووي كما أشرنا سابقًا. يضمُّ جسدُ كلٍّ منا ما يقرُب من $١٠^{١٤}$ خلية، ويبلغ عدد البشر على كوكبنا ما مقداره ٦ × $١٠^{٩}$ إنسان. إذن، فهذا يعني في مُجمله أن هناك ١ مول (وهو عدَد أفوجاردو أو ما يُساوي ٦ × $١٠^{٢٣}$) من الجينوم البشري على كوكبنا، وإذا ما مَدَدتِ هذا المول، بحيث تتَّصِل الجُزيئات طرفًا بطرف، فسوف تُغطِّين مَسافةً مُذهلة تُناهِز $١٠^{٢٠}$كم، أي ما يُعادل ٠٫١٪ تقريبًا من مُحيط هذا الكون! (لو أنَّ بإمكاننا التوصُّل إلى طريقةٍ لاستغلال فرد/طي الحمض النووي في السفر عبْر المجرَّات؟)

لقد تأخَّر الوقت ويجْدُر بي أن أتوقَّف. آمُل حقًّا أن تَكوني قد استمتعتِ بهذا الرقص الكيميائي مع الحمض النووي وأن تُفكِّري فيه عند دراستك للأحماض النووية في مادَّتَي الكيمياء العضوية والحيوية بجامعة كاليفورنيا، سان دييجو. سيكون أمامك حينها المزيد من المَباحث التي تنتظِر الدراسة والاكتشاف؛ مباحث تَفُوقُ جميع التَّصوُّرات.

مع أطيب تمنياتي

العمَّة سندي

ملحوظة: لقد عُدتُ لتَوِّي من الحفلة الافتتاحية. حين رُفِعَ الستار، لمحتُ ١٨ راقصًا يَنتظِمون في سلاسل مُتموِّجة من الحمض النووي، لا في هيئة سلالم ساكنة مُلتوية، بل لَبِنات الجينوم الأساسية المُفعَمة بالديناميكية والحركة التي لا تتوقَّف: تارةً يلتفُّون وتارةً يَنفكُّون، يُمثِّلون التزاوُج القاعدي ويَتفاعلون، يخضعون للإصلاح أو يضطلِعون بمهمَّةٍ جديدة كشابرونات. كلُّ هذا مَصحوبًا بالمُوسيقى في تناغُمٍ وتناسُق ... كل هذا في تصميم راقص!

شكر وتقدير

أتوجَّه بشكرٍ خاصٍّ إلى فرقة الصف التاسع التي تقودها الآنسة تينا ميساكا لتلك التجربة الرائعة التي حظيَتْ بها. أودُّ أيضًا أن أشكر الأستاذة ماري آن لي (المُخرجة الفنية لبرنامج تانر دانس) والسيدة لوريل أندرسن لما قدَّمَتاه من مشورة وتعليقات نقدية، بالإضافة إلى المؤسسة الوطنية للعلوم لتقديمها الدعم المالي لبرنامجنا البحثي.

قراءات إضافية

Bird, A. Perceptions of epigenetics. *Nature* 2007, *447*, 496–498.

Burrows, C. J. Surviving an oxygen atmosphere: DNA damage and repair. In *Chemical Evolution II: From Origins of Life to Modern Society*, Zaikowski, L.; Friedrich, J. M.; Seidel, S. R. (eds.), ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 2009.

David, S. S.; O'Shea, V. L.; Kundu, S. Base-excision repair of oxidative DNA damage. *Nature* 2007, *447*, 941–950.

Edelson, E. *Francis Crick and James Watson: And the Building Blocks of Life*, Oxford University Press, New York, 1998.

Sayre, A. *Rosalind Franklin & DNA*, Norton, New York, 1975.

Yarus, M. *Life from an RNA World*, Harvard University Press, Cambridge, MA, 2010.

الجزء الثالث

المواد الوظيفية

الفصل الثاني عشر

الجزيئات الضخمة تنقذ الموقف

سيث إم كوهين
جامعة كاليفورنيا، سان دييجو

سيث إم كوهين أستاذ مساعد في جامعة كاليفورنيا، سان دييجو. حصل على درجة البكالوريوس في الكيمياء والليسانس في العلوم السياسية من جامعة ستانفورد. نال كوهين درجة الدكتوراه من جامعة كاليفورنيا، بيركلي، تحت إشراف الأستاذ كينث إن رايموند؛ حيث درس أنظمة الربيطات المُتعلِّقة بانتقال الحديد البكتيري وعوامل تبايُن تصوير الرنين المغناطيسي. كان كوهين زميل أبحاث ما بعْدَ الدكتوراه بالمعاهد القومية للصحة في معمل البروفيسور ستيفن جيه ليبرد (بمعهد ماساشوستس للتكنولوجيا)؛ حيث أجرى دراساتٍ حول تفاعُل عوامل النَّسْخ مع الحمض النووي المُدمَّر بفعل السيسبلاتين. يسعى معمل كوهين بجامعة كاليفورنيا، سان دييجو، لدراسة تصميم مُثبِّطات البروتين المُتمعدِن وتخليق الهياكل المَعدِنية العضوية المُوظَّفة.

عزيزتي أنجيلا

مرحبًا بعودتكِ إلى جامعة كاليفورنيا، سان دييجو. أتمنى ألا تكون عطلة الصيف قد انقضت أسرع مما تمنيتِ. لقد سعدت بحضورك مقرر عام الامتياز في مادة الكيمياء 6CH في تخصص الكيمياء العامة والجنائية في دورته الربيعية. لقد حظيتِ، حسبما أتذكر، بتناول الغداء مع أحد ضيوفنا المتحدثين من إدارة مكافحة المخدرات، وهي فرصة نادرة لا يحظى بها إلا القليل من الطلاب. أتذكر جيدًا أن عرض ملصقكِ النهائي لهذا المقرر

كان رائعًا؛ أعتقد أنه كان يتناول مقالًا معنيًّا بتطبيق مطيافية الامتصاص الذري للكشف عن الفلزات الثقيلة في عينات الشَّعر.

كيف يمضي عامكِ الثاني بالجامعة؟ إذا كنتِ تُبدِين من الإصرار والحماس حيال مُقرَّرات هذا العام مثلما أبديتِه حيال مُقرَّر الكيمياء في عامك الأول، فإنني على يقينٍ من أنك تُبْلين بلاءً حسنًا! يُمثِّل عامُكِ الجامعي الثاني فرصةً جيدة لتكوينِ رؤيةٍ أوضحَ عمَّا إذا كنتِ تُريدين التَّخصُّص بالكيمياء أم لا. سوف تَحظيْنَ في الواقع بنظرةٍ مُتعمِّقة في أحدِ المُقرَّرات «الكلاسيكية»، ألا وهو الكيمياء العضوية، الذي سوف يشحَذُ شَغفَك بالعلوم الكيميائية. يستطيع الكثير من الطُّلَّاب بعدَ الرُّبع الأول من دراستهم للكيمياء العضوية أن يُقرِّروا ما إذا كانوا يَعشقون الكيمياء أم يكرهونها. أرجو أن تتمتَّعي أنتِ أيضًا بمِثل هذه التجربة الحاسمة، وأن تكون النتيجة لصالح الكيمياء بالطبع!

مِمَّا يستحقُّ التفكير أيضًا بينما تُمضين عامك الدراسي الثاني هو فرْع الطُّلَّاب المُنتسبين للجمعية الكيميائية الأمريكية. لدَينا مجموعة نشِطة حقًّا من الطلَّاب المنتسبين لهذه الجمعية التي تستضيف طائفة مُتنوعة من الأنشطة الطلابية المُرتبطة بالكيمياء، وتتراوح هذه الفعاليات من أُمسِيات العشاء التي تتضمن لقاءاتٍ مع أعضاء هيئة التدريس وصولًا إلى جَولاتٍ بمُختبرات شركات الصناعات الدوائية المحلية. فضلًا عن ذلك، تُشارك هذه المجموعة في الأسبوع الوطني للكيمياء الذي تُنظِّمُه الجمعية الكيميائية الأمريكية في بالبوا بارك، وذلك بإقامة كشك دِعائي وإجراء عروضٍ عملية للجمهور. دائمًا ما يُقدِّم فرع الطُّلَّاب المُنتسبين للجمعية الكيميائية الأمريكية بجامعة كاليفورنيا، سان دييجو، عرضًا رائعًا خلال هذه الفعاليات العامة. من الأمور اللطيفة أيضًا بشأن مجموعة الطُّلَّاب المُنتسِبين للجمعية الكيميائية الأمريكية هو أنها تُقدِّم برنامج زمالة للأبحاث الصيفية، قد تكونين مُؤهَّلة لنَيلها؛ حيث قد تمنحُكِ بعض الدعم المالي للعمل في أحد المُختبرات البحثية هذا الصيف (رُبَّما يكون مُختبَر كوهين مثلًا، ها أنا أُلِّح). على أيِّ حال، هذه مسألة تستحق النظر.

لكن دَعيني أُخبِركِ بالقليل عن أحدِ مجالات البحث الكيميائي الذي أتناوَلُه بالدراسة، ألا وهو كيمياء الجُزيئات الضخمة. سيكون حديثي إليكِ عن هذا الموضوع مُقسَّمًا إلى أجزاء؛ حيث أتناوَلُ أوَّلًا لمحةً من تاريخ كيمياء الجُزيئات الضخمة، ثم أَصِف قليلًا من المجالات البحثية المُثيرة التي نَشهدُها حاليًّا، ثُم أكتُب أخيرًا المزيد عن اهتماماتي المُحدَّدة في هذا الميدان، آمِلًا أن يمنحكِ هذا الحديث رؤيةً جيدة عن الموضوع وأن يقودكِ إلى مزيد

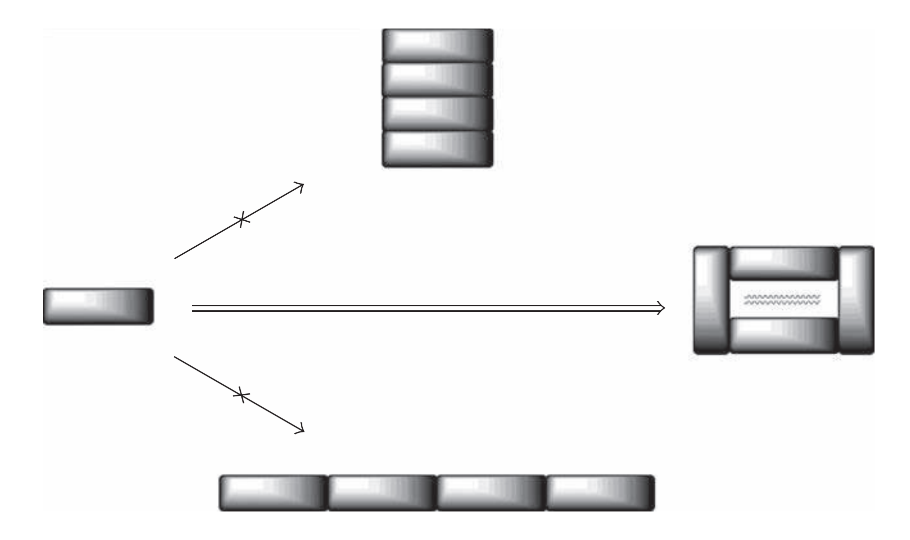
من الاطِّلاع على هذا الجانب من الكيمياء (وقد قدمتُ القليل من المَراجِع في النهاية كمادةٍ لقراءاتٍ إضافية).

(١) كيمياء ما وراء الجُزيئات

لقد وُصِفَت كيمياء الجُزيئات الضخمة بأنها «كيمياء ما وراء الجزيئات». وبالرغم من كونها عبارة فضفاضة للغاية، فإنها تُوجِز بالفعل بصورةٍ عامَّةٍ المفهومَ الأساسي، ألا وهو دراسة كيفية تفاعُل الجُزيئات وارتباطها ببعضها الآخر لإنتاجِ تراكيبَ أشدَّ تعقيدًا ذات وظائف أكثر تطوُّرًا. يُعدُّ أول «كيميائي في مجال الجُزيئات الضخمة» هو الطبيعة الأم التي أوجدتْ أعظمَ الإنجازات في كيمياء الجُزيئات الضخمة. من الأمثلة الجيدة في الطبيعة لكيمياء الجُزيئات الضخمة هي الفيروسات. لعلَّكِ تعرِفين الفيروسات لقُدرتها على التسبُّب في الأمراض، كنزلاتِ البرد، لكنكِ لو أمعنتِ النظر في فيروسٍ ما فسترين واحدًا من أشدِّ أمثلة كيمياء الجُزيئات الضخمة إبهارًا.

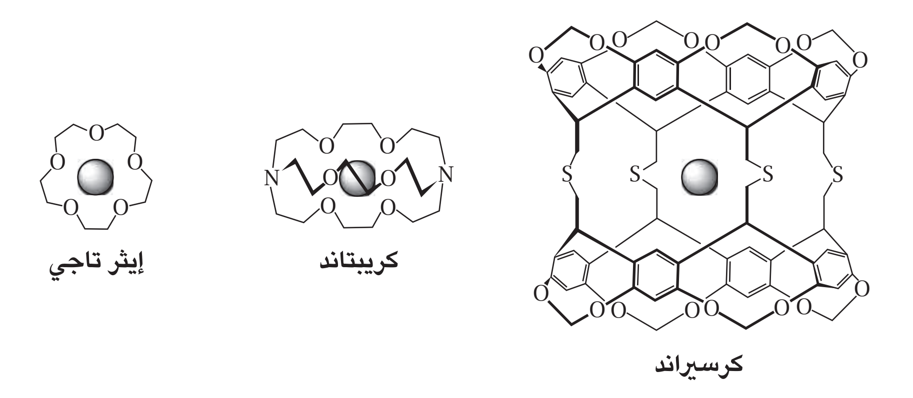
يُمثِّل الفيروس، في أبسط صوره، «كبسولة». يتكوَّن الجُزء الخارجي من الكبسولة، والمُسمَّى القفيصة، من بروتينات، أما داخل الكبسولة فتُخزَّن المادة الوراثية للفيروس (إما الحمض النووي أو الحمض النووي الريبوزي). هذه القفيصة البروتينية هي الجُزء الذي نجِد فيه مثالًا حيًّا لكيمياء الجُزيئات الضخمة. تتألَّف القفيصة من عِدَّة بروتينات مُنفرِدة (مئات أو آلاف) التي تتجمَّع ذاتيًّا مُكوِّنةً غلافًا ذا حجمٍ وشكلٍ وتناظُرٍ مُحدَّد. يتحقَّق هذا بفضل التأثير المُشترَك لكثيرٍ من «التفاعلات الضعيفة» المختلفة التي تتضافر معًا لإنتاج التركيب النهائي. تتميز مختلف الفيروسات بتراكيبَ مختلفة للقفيصات، ممَّا يثبت أن الطبيعة قد أتقنَتِ القُدرة على صُنع «حاويات جزيئية» على أيِّ شكلٍ أو تركيبٍ مُستخدِمةً كيمياء الجُزيئات الضخمة. ربما يكون أعجب ما في القفيصة الفيروسية هو ما تتَّسِم به عملية التجميع الذاتي من تخصُّص؛ وهو ما يَعني أن في كلِّ الطُّرق المُمكِنة، التي لا يكاد يُحصيها عدٌّ، تتجمَّع من خلالها «قِطَع» البروتين معًا (شكل ١٢-١)، قد صمَّمتِ الطبيعة كلَّ قِطعةٍ تصميمًا مُتأنِّيًا بحيث لا يتكوَّن إلا تركيبٌ واحد فقط. هذا التخصُّص يتحقَّق أيضًا من خلال التصميم البالغ الدقة لكثيرٍ من نقاط الضَّعف التي تتجمَّع معًا بالطريقة الصحيحة تمامًا.

مُقارَنةً بما سبق، تبدو جهود البشر في استغلال كيمياء الجُزيئات الضخمة في غاية التواضُع، غير أنَّنا نُحرِز تحسُّنًا مُستمرًّا على هذا الصعيد. فضلًا عن ذلك، فإن حقيقة أنَّ



شكل ١٢-١: مُخطَّط مُبسَّط لعملية التجميع الذاتي لأربعة «بروتينات» قفيصية. يمكن للبروتينات الأربعة (التي تبدو كمُستطيلات مُظلَّلة) أن تُنظِّم نفسها بكثيرٍ من الطرق المُختلفة، لكنها لا تُشكِّل إلا تركيبًا واحدًا اعتمادًا على كثيرٍ من التفاعُلات الضعيفة المُختلفة، في سبيل تكوين كبسولةٍ تحمل المادة الوراثية (الخطوط المائلة) للفيروس.

هذا المجال لم يصِل بعدُ إلى مرحلة النُّضج الكامل إنما تعني أنَّ شباب العلماء مِثلكِ على استعدادٍ لإحراز أعظم الاكتشافات في السنوات القادمة! انطلقتْ بعضٌ من أولَى الجهود في مجال كيمياء الجُزيئات الضَّخمة بمفهومٍ ليس شديدَ الاختلاف عن مفهوم الفيروس: كانت الفِكرة هي مُجرَّد تصميمِ جُزيءٍ يُمكن أن يُغلِّف جُزيئًا آخَرَ أصغرَ (تمامًا مثلما للفيروس قفيصة لتغليف المادَّة الوراثية). غالبًا ما يُشار إلى هذا المفهوم بكونه كيمياء «الضيف-المُضيف»؛ حيث يرتبِط الجُزيء المُضيف بالجُزيء الضيف ويغلِّفه. ثَمَّة الكثير من التشبيهات البسيطة والمُناسِبة لوَصْف هذا النوع من الترتيب فوق الجُزيئي، لكن قد يكون حانَ الوقت لعرْض مُقارنةٍ ربما كُنتِ تتوقَّعينها: «الجُزيء الضَّخم» كجُزيء «دمث الخلق»، يُمكن للجُزيء الضَّخم أن يُمسِك بالضيف و«يحميه» من مُحيطه. سوف نعود إلى هذا التَّشبيه البسيط لاحقًا، نظرًا لكونه وَثيقَ الصِّلة حقًّا بواحِدٍ من الأنواع الأُولى للأنظِمة فَوق الجُزيئية.



شكل ١٢-٢: نماذج من إيثر تاجي وكريبتاند وكرسيراند «تستضيف» جُزيئًا (من اليسار إلى اليمين). يظهر الأيون المعدِني أو غيره من الجُزيئات «الضيفة» كأجسام كروية مُظلَّلة.

تضمَّنَ بعضٌ من أوَّلِ أنظمة الضيف–المُضيف فوق الجُزيئية عمليةَ تغليفِ الأيونات المَعدِنية (الذرَّات المَعدِنية المشحونة) داخل الجُزيئات العضوية الدائرية (الدوائر الضخمة). في هذه الجُزيئات الضخمة، يَستقرُّ الأيون المعدِني في وسط الدائرة الضخمة، وتثبت في مكانها بفضل التفاعُلات الضعيفة بين الأيونات المعدنية والذرَّات المُتغايرة (تُشير الذرَّات المُتغايرة إلى الذرَّات غير الكربونية وغير الهيدروجينية في الدائرة الضخمة). في هذه الحالة، يُمكن وصفُ هذه التفاعلات الضعيفة، بعبارةٍ بالغةِ البساطة، بأنها قوة جاذبة للشحنات المُعاكسة. عادةً ما تكون الفلزات الأيونية ذات شحنةٍ مُوجبة بينما تحمِل الذرَّات المُتغايرة شُحنة سالبة (أو شُحنة سالبة جُزئيًّا)، وهو ما يُسفِر عن قوة جاذبة (أي أن الشحنات المُعاكسة تنجذِب لبعضها الآخر، القوى الكولومية). وهكذا، يُمكن تكوين جُزيئاتٍ ضخمة بالغة الاستقرار.

تُعدُّ «الإيثرات التاجية»، وهي مجموعة من الجُزيئات، أولى الدوائر الضخمة التي تُوضِّح كيمياء الضيف–المُضيف مع الأيونات المعدِنية (شكل ١٢-٢). استُوحِيَ اسم الإيثر التاجي من الشكل الدائري المُتعرِّج الذي يُميِّز الجُزيئات، والذي يُشبِهُ التِّيجان المَلكيَّة، أما اسم الإيثر فيُشير إلى المجموعة الوظيفية التي تُشكِّل الجُزيء. يتكوَّن الإيثر في الأساس من ذرَّةِ أكسجين مُرتبِطة بذرَّتَي كربون؛ إن لم تَكوني تَعرفين هذه المعلومة، فسوف تعرفينها

بنهاية الرُّبع الأول من مُقرَّر الكيمياء العضوية. تمامًا مثل التاج، يتميَّز الإيثر التاجي بتجويفٍ مركزي تُمسِك داخله ذرَّات الأكسجين بالأيون المعدني. كان تشارلز بيدرسن، الكيميائي بشركة دو بونت، أوَّل مَن نجح في تخليق إيثرات تاجِيَّة فعَّالة عام ١٩٦٧.

تزامُنًا مع تكوين الإيثرات التاجية، ظهرت أيضًا فئة أخرى من الجُزيئات الدائرية الضخمة تُسمَّى مُركَّبات الكريبتاند. يستمدُّ الجزيء اسمه مُباشرة في هذه الحالة من استخدامه داخل كيمياء الضيف-المضيف؛ فمُركبات الكريبتاند بمنزلة «سرداب» لجُزيئها الضيف، وهو وصفٌ كئيب، لكنه دقيق للتفاعُل بين الضيف والمُضيف. كان الكيميائي الفرنسي جان-ماري لين، بجامعة لويس باستور، هو أول مَن نجح في تحضير مركبات الكريبتاند. تمامًا مثل الإيثرات التاجية، تتَّسِم مُركبات الكريبتاند بكونها جُزيئاتٍ دائرية قادرة على تطويق الأيونات المعدِنية وتغليفها، لكنها تتمايَزُ بوجهٍ عام عن الإيثرات التاجية بسِمَتَين مُميزتين. أولًا، تحتوي مُركبات الكريبتاند في العموم على ذَرَّتَي الأكسجين والنيتروجين المُتغايرة. ثانيًا، مُركبات الكريبتاند ليست دوائر ضخمة، بل دوائر ضخمة ثنائية الحلقة، ما يعني أن لها شكلًا أسطوانيًّا ثلاثيَّ الأبعاد وهو ما يُمكِّنها من تغليف الأيونات المَعدِنية على نحوٍ أكمل من الإيثرات التاجية (شكل ١٢-٢).

من أنظمة الضيف-المُضيف الأخرى المُبكِّرة هي فئة الجُزيئات المعروفة باسم مركَّبات «الكرسيراند». ها نحن نجِد مرة أخرى أنَّ اسم هذه الجُزيئات مُستمدٌّ من خواصِّهم الفَوق الجُزيئية أثناء التفاعلات بين الضيف والمُضيف؛ إذ إنها «تحبِس» الجُزيئات الضيفة. يُعدُّ الكيميائي دونالد كرام بجامعة كاليفورنيا في لوس أنجلوس هو مُخترع مركَّبات الكرسيراند وأوَّل مَن أطلق عليها هذا الاسم حين صرَّح عام ١٩٨٥ بوجودها. تتميَّز مُركَّبات الكرسيراند بأنها جُزيئات ثلاثية الأبعاد أيضًا لها شكل أسطواني تقريبًا وبها تجويف داخلي ضخم (شكل ١٢-٢). خلافًا للإيثرات التاجية ومركَّبات الكريبتاند. بإمكان مُركَّبات الكرسيراند تغليف الجُزيئات العضوية الصغيرة باعتبارها ضُيوفًا بدلًا من الأيونات المعدِنية. وهنا يجدُر بنا العودة إلى التَّشبيه البُطولي للجُزيئات الضخمة. في دراسةٍ أجراها كرام عام ١٩٩١، أظهر أن مُركَّب الكرسيراند يمكن أن يُغلِّف جُزيئًا (سايكلوبيوتاداين) ويُخزِّنه في درجة حرارة الغرفة، والذي لولا ذلك لتحلَّل فَورًا. وهكذا، يتبيَّنُ أن جُزيء الكرسيراند الضخم يحمي الجُزيء الضيف من مُحيطه ويُنقِذه من مَوتٍ كان سيلقاه سريعًا لولا تدخُّله!

إن مثل هذه النماذج الأولى من كيمياء الجُزيئات الضخمة — الإيثرات التاجية ومُركَّبات الكريبتاند ومركَّبات الكرسيراند — لا تمثِّل إلا غَيضًا من فَيضٍ حين يتعلَّق

الحديث بماضي كيمياء الجُزيئات الضخمة وحاضرها، غير أنَّ هذه النماذج الثلاثة تقدِّم أساسًا كافيًا لاستيعاب المفهوم العام لكيمياء الجُزيئات الضخمة والتفاعُلات فوق الجُزيئية وكيفية استخدام كيمياء الجُزيئات الضخمة في الكشف عن حقائقَ علمية جديدة. علاوة على ذلك، تشترِك هذه النماذج الثلاثة في مَلمحٍ آخَرَ بالغِ الأهمية، ألا وهو أن بيدرسن ولين وكرام قد تقاسَموا جائزة نوبل في الكيمياء عام ١٩٨٧ لعملهم على هذه الجُزيئات. بعبارة أخص؛ لقد منحت لجنة نوبل الجائزة لهؤلاء العلماء الثلاثة «لتكوينهم واستخدامهم لجُزيئات ذات تفاعُلات مُرتبطة بالتراكيب تتميز بالانتقائية العالية».

(٢) الجُزيئات الضخمة: الجيل القادم

والآنَ فلعلَّكِ تتساءلين قائلة: ما الذي يَجري في كيمياء الجُزيئات الضخمة حديثًا؟ إن الجواب عن هذا التساؤل مُذهل ومُعقَّد في آنٍ واحدٍ ويعتمِد على ما تُصنِّفه بالضبط باعتباره كيمياء الجُزيئات الضخمة؛ ففي عالَم البحث الكيميائي الحديث، تتلاشى الخطوط الفاصِلة بين مُختلِف المباحث، ممَّا يعني أن الدراسات المَعنية بكيمياء الجُزيئات الضخمة قد تتقاطَع مع مباحثَ غاية في التنوُّع مثل عِلم النانو وكيمياء المواد وعلم الأحياء الكيميائي وغيرها، حتى إن مُحاولة رسم خطوط قاطعة بين هذه المباحث أضحتْ تتناقَص جَدواها كل يوم. بالرغم من ذلك كله، ففي وُسعِنا إلقاءُ نظرةٍ على بِضعة أمثلةٍ حديثة لكيمياء الجُزيئات الضخمة توضِّح لنا كيفية تقدُّم هذا الميدان والاتجاهات الجديدة المُثيرة التي قد يتَّخِذها.

مِن الاتجاهات التي سلكتْها كيمياء الجُزيئات الضخمة خلال العقود العديدة الماضية هو تصميم جُزيئات «حاوية» أكثر تعقيدًا من ذي قبل ودراستها. بالنسبة إلى الأشكال الأولى من هذه الجُزيئات، كتلك التي وصفتْها سابقًا؛ فلم تكن مُناسبة إلا لتطويق الضُّيوف بالغي الضآلة، مثل الأيونات المعدِنية أو الجُزيئات العضوية الصغيرة، أو، في بعض الحالات، الأنيونات الصغيرة (وهي أيونات سالِبة الشُّحنة مثل الكلوريد)، وهو ما سمح بنقلِ هؤلاء الضيوف الصغار أو تخزينهم لكنه حال دُون استخدام المُضيفين كحاويةٍ لإجراء التفاعُلات الكيميائية. في بعضٍ من الأمثلة التي سوف أوضِّحها لاحقًا، نشأتْ جُزيئات مُضيفة مُتطوِّرة قادرة على تغليف ضُيوف مُتعدِّدين يَتميَّزون بالتعقيد وهو ما يسمح بدوره لهؤلاء الضيوف بالتفاعُل مع بعضهم الآخر داخل البيئة الفريدة التي يوفِّرها المُضيف. أُطلِق على بعضٍ من الجزيئات المُضيفة مصطلح «قوارير نانوية» أو

«مفاعلات نانوية»، وهي جُزيئات ضخمة يُمكن أن تستقرَّ بداخلها جُزيئاتٌ أخرى بحيث تخضع للتفاعُلات الكيميائية داخل المُضيف. غالبًا ما يختلِف ناتج تفاعُلات الجُزيئات الضيفة داخل واحدٍ من هؤلاء المُضيفين عن الناتج الحاصل إذا تفاعلت الجُزيئات الضيفة مع بعضها الآخر خارج (أو في غياب) الجُزيء المضيف. كما سوف تُطالِعين أثناء دراستك، فإن الكيميائيين يدفعون بكيمياء الجُزيئات الضخمة لتقترِب من القفيصة الفيروسية في نطاقها وتعقيدها. بإمكاننا الآن صُنع ودراسة جُزيئاتٍ قادرة على خلق بيئاتٍ كيميائية جديدة تمامًا ربما نكتشف بداخلها تفاعلاتٍ كيميائية جديدة يومًا ما!

يُعزَى كثير من الفروق بين مُختلف الجُزيئات المضيفة، أو القوارير النانوية، إلى القوى الضعيفة المُختلفة بين الجُزيئات والمُستخدمة في جمعهم معًا. يَستعين كثير من أوسع القوارير النانوية دراسةً بالترابُط الهيدروجيني أو ترابُط الأيون المعدِني لتجميع ذاتها. سوف أخبركِ ببضعة أمثلةٍ تشمل نَوعي التفاعُلات كليهما، وهو ما من شأنه أن يمنحكِ صورةً عامةً لهذه القوارير النانوية.

لقد توسَّع الباحثون في دراسة القوارير النانوية القائمة على الترابُط الهيدروجيني خلال العقود العديدة السابقة. لعلَّكِ تتذكَّرين أن الترابُط الهيدروجيني هو تفاعل كهروستاتيكي ضعيفٌ يَجري بين ذرة هيدروجين، والتي تكتسب شُحنة موجبة جُزئية عند ارتباطها بذرة مُتغايرة (كالأكسجين أو النيتروجين مثلًا)، وذرَّة مُتغايرة ثانية تحمل شحنة سالبة جُزئية (تذكَّري أن الشحنات المُضادة تتجاذَب لبعضها الآخر). على الرغم من ضَعفه عند حدوثه على مستوى فُرادى الجُزيئات، فإن الترابُط الهيدروجيني قد يؤدي إلى تفاعُلٍ تراكُمي ضخم بين الجُزيئات، وذلك حين يجتمع في أعدادٍ كبيرة أو يُنظَّم بعناية. من الأمثلة اليومية على هذا ما نجِده عند المُقارنة بين نقطة غليان الماء بنقطة غليان الهيدروكربونات، كالبروبان. على الرغم من أن الوزن الجُزيئي للبروبان يفوق الوزن الجُزيئي للماء بمقدار مرتين ونصف، فإن نقطة غليانه تقع عند −٤٢ درجة مئوية، وهو ما يقلُّ كثيرًا عن نقطة غليان الماء. يرجِع ذلك، بصفة رئيسية، إلى الترابط الهيدروجيني القوي الواقع بين جُزيئات الماء، وهو ما يجعل الماء مائعًا مُستقرًّا على نحوٍ استثنائي بالرغم من ضآلة حجمِهِ البالغة.

لقد استخدم الباحثون الترتيب المُنسَّق للعديد من الروابط الهيدروجينية في سبيل إنتاج طائفة مُتنوعة من الحاويات التي تُظهِر مجموعةً واسِعةً من السِّمات الكيميائية المُذهلة. لقد عَمَد الكثير من المَجموعات حول العالم إلى دراسة هذه الجُزيئات الضخمة؛

لذا فسوف أكتفي بتسليط الضوء على جهدٍ واحدٍ من جيراننا في سان دييجو، ألا وهو البروفيسور جولياس ريبيك من معهد كريبس للأبحاث، الواقع على طريق جينيس قريبًا منَّا، والذي يُعدُّ واحدًا من العلماء البارزين على مستوى العالم في مجال القوارير النانوية ذاتية التجميع. تَركَّز الجُهد البحثي للبروفيسور ريبيك على الجُزيئات التي تتجمَّع معًا عن طريق الترابط الهيدروجيني، هذا فضلًا عمَّا قدَّمَه من إسهامات هامَّة مُتنوعة في ميدان كيمياء الجُزيئات الضخمة، غير أن من أشدِّ هذه الإسهامات ذُيوعًا هو «كرة التنس» الجُزيئية التي صمَّمها.

ابتكر ريبيك هذا الاسم وصفًا لُمضيف فوق جُزيئي مُكوَّن من جُزَيئين مُقوَّسين مُلتحِمين معًا على طول «درزة» من الروابط الهيدروجينية على نحوٍ يُشبه كرة التنس (شكل ١٢-٣). تتميَّز كُرة التنس باستقرارها في حالتها الصُّلبة وعند وجودها داخل سائل وقُدرتها على تطويق الجُزيئات العضوية الضيفة كالمِيثان والإيثان داخل تجويفها. أظهر ريبيك وزملاؤه سهولةَ تعميم الفكرة الأساسية الكامنة وراء كرة التنس لصُنع كراتٍ جُزيئية مُتعددة الأحجام. لا تُمثِّل «كرة الكيس» الجُزيئية، كما قد تتوقَّعين، إلا نُسخة أصغر من كُرة التنس التي يُمكنها حمْل الميثان كضيف، أما «الكرة اللينة» فهي، على النقيض، أكبرُ كثيرًا من كرة التنس ويُمكنها أن تُئوي ضُيوفًا أكبرَ حجمًا، كرُباعي ميثيل الأدامانتان، بل وربما الأهم من ذلك أن الكرة اللينة يُمكنها أن تُئوي أكثرَ من جُزيء ضَيف واحد أصغر حجمًا، وهو ما يُتيح إمكانية خلْق قارورة نانوية، أي استخدام الكرة اللَّيِّنة كوِعاءٍ دقيقِ الحجم بوُسْعِنا أن نستكشِف بداخله حقائقَ كيميائية فريدة.

لقد أوضح ريبيك بالفعل أن بمقدور الكرة الجُزيئية اللَّيِّنة أن تحتوي بداخلها ضَيفَين من الجُزيئات وأن توليفةً مُناسبة من الضيوف قد تخضع لتفاعُلٍ فيما بينها داخل هذه الكرة اللينة. لقد تبيَّن على سبيل المثال أن حلقي الهكساديين وشِبه البنزوكينون (شكل ١٢-٣)، وهما نوعان مُختلفان من الجُزيئات الضَّيفة، يمكن أن تدخل إلى الكرة اللينة وأن تخضع لتفاعُل ديلز–ألدر (أُنَبِّهكِ مرة أخرى أنكِ، في حال لم تكوني تعرفين تفاعل ديلز–ألدر، فسوف تتعرَّفين عليه في مُقرَّر الكيمياء العضوية هذا العام.) لا يتوقَّف الأمر على تعرُّض الجُزيئات لهذا التفاعُل، بل ويحدُث ذلك بسرعة تفوق ١٨٠ مرة سرعة تعرُّضها له خارج الكرة اللينة. بعبارة أخرى، يُمكن أن تلعب الكرة اللينة دَور المُحفِّز وذلك بحبس الجُزيئات داخل تَجويفها وتسريع مُعدَّل التفاعُل. ها نحن نرى في هذا الإطار كيف يمكن لكيمياء الجُزيئات الضخمة أن تقود إلى اكتشاف تفاعُلات كيميائية فريدة لا تُلاحَظ في ظلِّ الظروف «العادية».

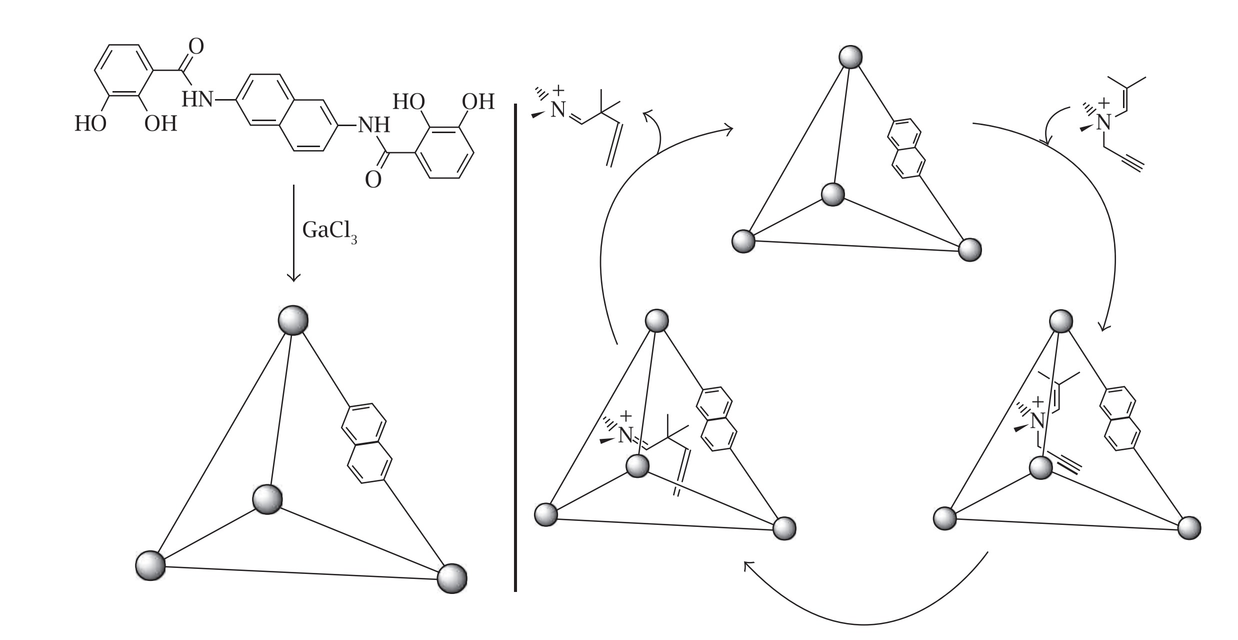
شكل ١٢-٣: تتألَّف كرة التنس الجُزيئية من جُزيئين مُتماثلَين مُتَّصلين برابطة هيدروجينية لهما شكل مقعر (يسارًا). يُمكن لكرةٍ جُزيئية لَيِّنة ذات شكل مُشابه (مُؤلَّفة من قِطع مُقعَّرة مُشابهة لكنها أكبر حجمًا ومُتصِلة بروابط هيدروجينية) أن تُحفِّز تفاعُل ديلز–ألدر بين حلقي الهكساديين وشِبه البنزوكينون (يمينًا).

فضلًا عن الجُزيئات المُضيفة المُتصلة بروابط هيدروجينية، مثل كُرات الأكياس وكُرات التنس والكُرات اللَّيِّنة المذكورة سلفًا، جرى استعمال الأيونات المعدِنية على نطاقٍ واسعٍ لربط كبسولات القوارير النانوية معًا. إن الأيونات المعدنية في كثيرٍ من الأنظمة الأحدث عهدًا تُعدُّ جزءًا رئيسيًّا من الجُزيء المُضيف، خلافًا لأولى أنظمة الجُزيئات الضخمة؛ حيث تُمثِّل الأيونات المعدِنية الأنواع الضَّيفة (كالإيثرات التاجيَّة والكريبتاندات). من الجدير بالذكر أن الكثيرين قد أسهموا في ميدان الكبسولات فوق الجُزيئية التي تُوجِّهها الفلزات، وكان من بينهم مُشرف رسالة الدكتوراه الخاصة بي، البروفيسور كينيث إن رايموند. حين بدأت رسالة الدكتوراه الخاصَّة بي بجامعة كاليفورنيا في بركلي عام ١٩٩٤، كان البروفيسور رايموند قد استهلَّ لتوِّه نشاطه في هذا الميدان. لم أعكُف شخصيًّا على دراسة

هذا الموضوع أثناء عملي للحصول على درجة الدكتوراه، لكنَّني كنتُ شاهدًا على تطوُّره وتَناميه داخل مُختبَر البروفيسور رايموند، وقد منحني ذلك منظورًا مُتميِّزًا عن الموضوع.

تزامنًا مع اهتمام البروفيسور رايموند وفريقه بالكبسولات فوق الجُزيئية التي تُوجِّهها الجُزيئات، أطلقوا على المشروع اسم مشروع «البورج». لن تُثير هذه التسمية مُلاحظتك البتة ما لم تكوني من مُحبِّي «ستار تريك»، وأفترض أنكِ لستِ كذلك؛ ولذا تجدُر الإشارة في هذه الحالة إلى أن البورج كانت كائناتٍ غريبة شريرة ظهرت في سلسلة أفلام «ستار تريك» وهي كائنات سايبورجية — أي جُزء منها كائنٌ حيٌّ وجُزء آخر آلي — أو كما اعتبرها فريق البروفيسور رايموند، جُزء منها عضوي وجُزء آخر غير عضوي (شكل ١٢-٤). بالإضافة إلى ذلك، كانت سفينة البورج الفضائية مُكعبًا عملاقًا طائرًا تُضاهي في شكلها واحدة من الكبسولات الجُزيئية التي رغب رايموند وزملاؤه تكوينها. وهكذا كانت التسمية، كما بوسعك أن ترَي، مُلائِمةً للغاية؛ فالأمر مُتعلِّق بتخليق كبسولات جُزيئية عالية التناظُر (كالمُكعَّبات والأشكال الرُّباعية الأسطح) مصنوعة من رُبيطات عضوية ومكونات أيونية مَعدِنية غير عُضوية. يَكفيكِ هذا القدْر من الخيال العلمي، دَعيني أحدِّثكِ عن الحقائق العلمية.

لقد نجح البروفيسور رايموند وفريقه في إنتاج عددٍ من الكبسولات منذ عام ١٩٩٤، غير أن إحدى هذه المنظومات، والقائمة على ربيطة بيس «كاتيكول» النفثالين الثنائي وأيونات معدِنية ثلاثية التكافؤ كالحديد الثلاثي والجاليوم الثلاثي، كانت أكثرها إثارة للاهتمام. إن تناظُر الربيطة العضوية (الثنائي) مع التناظُر المُختار للأيونات المعدِنية (الثلاثي) يدفعان مَزيجهما (الربيطي والمعدِني) لتكوين كبسولة جُزيئية لها شكل رباعي الأسطح وتناظُره (شكل ١٢-٤). كغيره من جُزيئات الكبسولية التي سبق أن وصفتُها، أثبتَ رُباعي الأسطُح الجُزيئي هذا قُدرته على استيعاب طائفةٍ واسعة من الجُزيئات الضَّيفة داخل قلبه الأجوف. في هذه الحالة، يَجري التقاط الجُزيئات المُوجبة الشحنة (الكاتيونات) على نحوٍ تفضيلي ورفْعُها إلى رُباعي الأسطح نظرًا لأن المُضيف يحمِل صافي شحنة سالبة إجمالية (نتيجةً لانعِدام التوافُق بين شُحنات الأيونات المعدنية وربيطات الكاتيكول). بالإضافة إلى تغليف كاتيونات مُختلفة، كان رباعي الأسطح قادرًا، مثل بعض التجميعات فوق الجزيئية الأخرى المذكورة سلفًا، على تثبيت أنواعٍ مُعيَّنة وتحفيز تفاعُلات مُحدَّدة. فعلى سبيل المثال، أظهر تقريرٌ صدَرَ حديثًا جدًّا أن رُباعي الأسطح قد غلَّف كاتيون إنامونيوم البروبارجيل والذي يُمكن بعدها أن يخضع لإعادة



شكل ١٢-٤: تُحضَّر القارورة النانوية الرُّباعية الأسطح ربيطة بيس «كاتيكول» النفثالين الثنائي وملح الجاليوم الثلاثي (يسارًا: تظهر الربيطة كخطوط، وأيونات الجاليوم كأجسام كروية). تعمل هذه القارورة كإنزيم صناعي يُحفِّز إعادة ترتيب آزا-كوب للكاتيونات العضوية في الجزء الداخلي من القارورة النانوية.

ترتيب آزا-كوب (أُنوِّهُ مُجددًا أنكِ سوف تتعرَّفين على هذا في مُقرَّر الكيمياء العضوية). ويتسارَع تفاعُل إعادة الترتيب داخل رُباعي الأسطح بمِقدار ١٨٤ مرة (شكل ١٢-٤). علاوةً على ذلك، ينطلِق أيون الإمينيوم الناتج، عقب إعادة الترتيب، من رباعي الأسطح وهو ما يَسمَح بمُواصلة العملية. فرُباعي الأسطح لا يلعَبُ دَور المُحفِّز فقط بل ويعمل أيضًا كإنزيمٍ صناعي يحمِل مفهوم القوارير النانوية، وعالَم كيمياء الجُزيئات الضخمة خطوة أقرَب إلى مُضاهاة سِحر الطبيعة.

لقد أسهَمَ عددٌ من الباحثين، كما أشرتُ سلفًا، في مبحث الكبسولات التي تُوجِّهها الفلزات، وفي حال رغبتِ في الحصول على مزيدٍ من المعلومات حوله، فإنَّ بإمكانك الاطلاع على بعضٍ من الورقات البحثية التي نشرَها البروفيسور رايموند. ثمَّةَ جُهد بحثي آخَر لعلَّكِ تَرغبين في مُطالعته، وهو الذي بذَلَه البروفيسور ماكوتو فيوجيتا من جامعة طوكيو اليابانية. كان البروفيسور فيوجيتا من الرُّوَّاد الأوائل في هذا المجال وصنعَ بعضًا من أضخمِ الكبسولات الجُزيئية التي وُصِفَت على الإطلاق وأروعِها وأشدِّها تعقيدًا. وصفَتْ مجموعته البحثية مُؤخَّرًا كبسولاتٍ ضخمة كروية أشار إليها البروفيسور باسم «القطيرات النانوية». تُعدُّ هذه القطيرات النانوية كبسولاتٍ مُتجمِّعة على الفلزات يُمكن تصميمها على نحوٍ يُتيح خلْقَ بيئةٍ اصطناعية بدواخلها شبيهة بالسوائل. وهكذا، يبرُز جهد البروفيسور فيوجيتا كمثالٍ رائع آخر يُثبت كيف أنَّ الكيمياء آخِذةٌ في اللحاق بركْب الأحياء.

(٣) من الجُزيئات إلى الهياكل المعدِنية العضوية

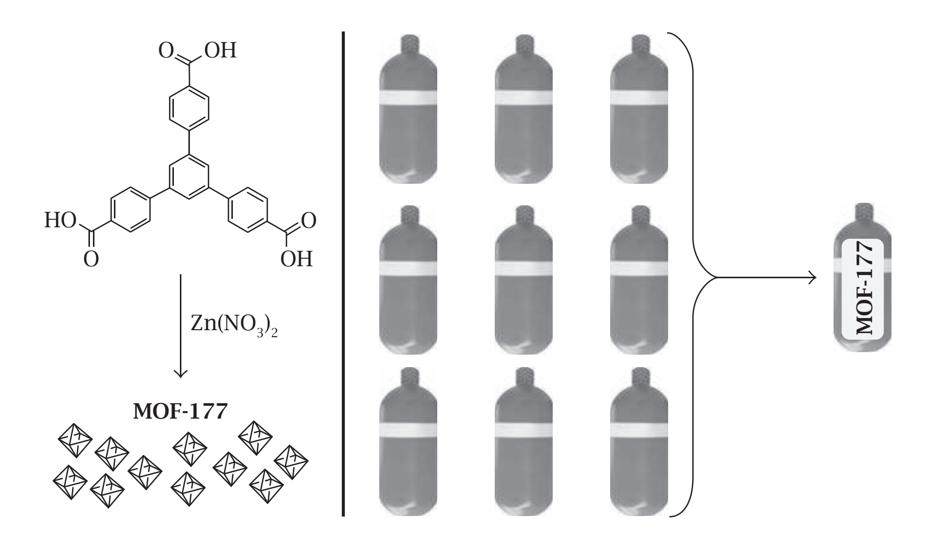
حسنًا، وصولًا إلى هذه النقطة، فقد أعطيتُكِ نبذةً مُتواضعةً عن تاريخ كيمياء الجُزيئات الضخمة وبعضٍ من تجسُّداتها. قبل أن يتسلَّلَ إليكِ المَلَل، دعيني أخيرًا أناقِشُ بعضًا من نماذج كيمياء الجُزيئات الضخمة التي نتعامَلُ معها في مجموعتي البحثية، آمِلًا في أن يشحَذَ هذا النقاش خيالكِ قليلًا.

جميع ما ذكرتُه لكِ حتى الآن عن كيمياء الجُزيئات الضخمة يتضمَّن جُزيئاتٍ ضخمةً مُنعزلة ومُنفصلة تضمُّ فيما بينها علاقة الضيف–المُضيف. لتفهُّم العملية البحثية التي يشهدها مُختبري، علينا التفكير من منظورِ بنى جُزيئية أوسع نطاقًا؛ أي أنَّنا لن نكتفي بتحويل الجُزيء المُضيف إلى جُزيء كبسولي واحد، بل سنجعله سلسلة من الجُزيئات الكبسولية المُتجمِّعة معًا داخل شبيكة مُتَّصِلة. عند توصيل ما يكفي من هذه الكبسولات

معًا، نحصل على مادةٍ صُلبة مكوَّنة من عدَّة تجاويف مُستقلة ومُتطابقة. هذا هو المَيدان الذي أعمل في نِطاقه؛ مَيدان الهياكل المعدنية العضوية.

الهياكل المعدِنية العضوية هي موادُّ مُؤلَّفة من جُزيئاتٍ عضوية وأيونات معدنية؛ تتشكَّل هذه الهياكل، مَبدئيًّا، باستخدام المفاهيم التصميمية ذاتها التي استُحدِثَت من أجل الكبسولات التي تُوجِّهها الفلزَّات والتي أنتجها كلٌّ من البروفيسور رايموند والبروفيسور فيوجيتا. غير أنَّهُ في حالة الهياكل المعدِنية العضوية، يَجري انتقاء الجُزيئات العضوية والأيونات المعدنية بحيث تتشكَّل شبيكة لا نهائية من التجاويف بدلًا من الكبسولات فوق الجُزيئية المُنفصلة والمُستقلة (شكل ١٢-٥). شبَّه العُلماء الهياكل المعدِنية العضوية بلُعبةِ قُضبانِ التسلُّق والتَّدلِّي أو السقَّالات المُستخدَمة في الإنشاءات؛ حيث يتكوَّن هيكلٌ ما من قُضبان (جُزيئات عضوية) مُتصِّلة بعُقَدٍ (أيونات معدنية). تمامًا كسقَّالات ناطِحات السحاب؛ يُعدُّ الهيكل المعدِني العضوي تركيبًا يشغل قدْرًا كبيرًا من المساحة، وأغلب هذه المساحة خالية (جوفاء). فَكِّري في الأمر: إذا أُقيمت سقَّالة من الصُّلب لناطِحة سحاب مُكوَّنة من عشرين طابقًا، فإن الهيكل الإجمالي هو حجم ناطِحة السحاب ذات العشرين طابقًا (بطبيعة الحال!) غير أنَّ غالِب المساحة داخل الهيكل فارغة لأنَّ العوارض ومسامير البرشام لا تشغل إلا جُزءًا ضئيلًا من الحجم الكُلِّي. ينطبِق الأمر ذاته على الهياكل المعدِنية العضوية؛ إذ تتميَّز الشبيكة المُؤلَّفة من الجُزيئات العضوية والأيونات المعدنية بالتماسُك والصَّلابة، بيد أن مُعظم المساحة داخل الهيكل خاوية. بالنسبة إلى المساحة الخالية داخل سقَّالة ناطحة السحاب، فسوف تملؤها في نهاية المطاف الأرضِيَّات والجُدران وما شابه، ثم تتبعُها قِطَع الأثاث والحواسيب والبشر. وبالمِثل فإن الفراغات الخاوية داخل الهيكل المعدني العضوي سوف تشغلها أنواعٌ مُختلِفة كثيرة من الجُزيئات الضَّيفة، وهو ما يُسفر في النهاية عن تفاعُلات كيميائية مُثيرة ومواد فوق جُزيئية جديدة وشائقة.

سكَّ البروفيسور عمر ياغي، من جامعة كاليفورنيا في لوس أنجلوس، مُصطلح الهيكل المعدِني العضوي MOF، وقد أُطلِق على هذه الأنواع من مواد الجزيئات الضخمة أيضًا اسم «شبكات تناسُقية» أو «بوليمرات تناسُقية مَسامية PCPs». واستخدام مصطلح «تناسُق» يُشير إلى نوع الرابطة بين الجُزيئات العضوية والأيونات المعدنية، والتي يُشار إليها غالبًا بالروابط التناسُقية. وقد وُصِفَت المواد التي تنطبِق عليها أوصاف الهياكل المعدنية العضوية قبل أن يَسُكَّ البروفيسور ياغي ذلك المُصطلح، ولكن منذ استخدامه، أصبح استخدام مُصطلح MOF في الإنجليزية هو الاختصار السائد عند الإشارة لهذه المواد.



شكل ١٢-٥: اتحاد ١،٣،٥-بنزين حمض البنزويك الثلاثي مع ملح الزنك الثنائي يُنتج الهيكل المعدِني العضوي MOF-177 (الذي تُمثِّله البلورات المُتعدِّدة الأسطُح). إن ملء خزَّان واحد بـ MOF-177 يُتيح له أن يحمِل كميةً من غاز ثاني أكسيد الكربون تُعادِل ما تحمِله تِسعة خزَّانات فارغة (يمينًا)، وهو ما يُبرِز الأهمية المُحتمَلة للهياكل المعدنية العضوية كمخازِن للغازات.

أُنتجت أنواعٌ مُختلفة كثيرة من الهياكل المعدنية العضوية MOFs في العَقد الأخير أو نحو ذلك. ومن بين الأنواع التي تخضع للدراسة على نحوٍ مُكثَّف تلك التي وصفَها البروفيسور ياغي، والتي تتكوَّن من جُزيئات حامض ثنائي أو ثلاثي الكربوكسيل وعناقيد أيونية معدِنية من الزنك (شكل ١٢-٥). ومرة أخرى، تعمل جُزيئات الحمض الكربوكسيلي العُضوي مثل القضبان، ويعمل العنقود الأيوني المعدِني مثل عُقدة أو رابط. وفي الحالات التي لا تكون العقدة فيها مكوَّنة من أيون معدِني واحد وإنما من عنقود من الأيونات المعدنية (كما في حالة مُعظم الهياكل المعدنية العضوية التي وصفها البروفيسور ياغي)، عادة ما يُستخدَم مُصطلح «وحدة بناء ثانوية» SBU لوصْف العقدة. وعندما تتَّحِد جُزيئات الحمض العضوي وأيونات الزنك وتُسَخَّن معًا في محلول، سوف تتكوَّن الهياكل المعدنية

العضوية وتخرُج من المحلول في شكل بلُّورات (مثل الماسات في خاتم زفاف والدتِك). والعديد من بلُّورات الهياكل المعدنية العضوية تكون مُستقرة إلى حدٍّ لا يُصدَّق، وقادرة على تحمُّل درجات حرارة أعلى من ٤٠٠ درجة مئوية. وباستخدام مجموعة مُتنوعة من الجُزيئات العضوية المُختلفة والأيونات المعدنية، أمكنَ إنتاج مجموعة كبيرة من الهياكل المعدنية العضوية ودراستها.

لعلَّك تسألين نفسك: لماذا تُدرَّس الهياكل المعدِنية العضوية؟ ما هي فائدتها؟ حسنًا، دعيني أخبِرْكِ أنه كما هو الحال في العديد من مجالات العلم، ولا سيما المجالات الحديثة الناشئة، مثل كيمياء الجُزيئات الضخمة والهياكل المعدِنية العضوية، الإجابة هي أنَّنا لا نعرِف بعدُ. غير أن الهياكل المعدِنية العضوية لها خصائص كيميائية مُثيرة للاهتمام تُتيح إجراء بعض الأبحاث الرائعة، بل إنها أيضًا يكاد يكون لها تطبيقات مُهمَّة في عالَم الواقع. في السنوات الأخيرة، كان الاهتمام الرئيسي بالهياكل المعدِنية العضوية ينصبُّ على مجال تخزين الغازات. ولماذا تخزين الغاز؟ لأن كلَّ هذه المساحة الفارغة تُسهِم على نحوٍ ممتاز في تخزين كميات كبيرة من الغازات، مثل الهيدروجين، والميثان، وثاني أكسيد الكربون (حسب نوع الهيكل المُستخدَم). إن غازاتٍ مثل الهيدروجين والميثان مُهمَّة كوقود (فكِّري في خلايا وقود الهيدروجين، والسيارات التي تعمل بالميثان). أما ثاني أكسيد الكربون فهو أحد الغازات الدفيئة المُهمَّة للغاية ويجب إزالته من الجو، وتخزينه أو إيقاف حركته بطريقةٍ ما؛ لذا فيما يتعلَّق بهذه التقنيات، تُعدُّ مشكلة تخزين الغازات المذكورة آنِفًا مُشكلةً علمية مُهمَّة.

فيما يتعلَّق بتخزين الغازات، تُعدُّ الهياكل المعدنية العضوية مُضيفات ممتازة للأضياف الغازية؛ بل هي في الواقع أفضل المُضيفات على الإطلاق. ومن بين أعظم قصص النجاح المعروفة في هذا المجال حتى يومنا هذا، مادةٌ تُعرف باسم MOF-177. يمكن لمادة MOF-177 أن تُؤدِّي بعض الأعمال المُبهرة فيما يتعلَّق بتخزين الغازات. فبسبب المساحة الفارغة الضخمة في بِنية MOF-177، وحقيقة أنه يتفاعَل تفاعُلًا ضعيفًا مع الغازات، فإنه يستطيع بالفعل أن يُحسِّن من كفاءة تخزين الغازات. ويمكن توضيح هذا بأفضلِ طريقةٍ مُمكنة عن طريق التجربة التالية: أسطوانة غاز مضغوط (في درجة حرارة الغُرفة وضغط قدْره ٣٠ بارًا) يُمكنها أن تحتجِز كمية مُحدَّدة من ثاني أكسيد الكربون. خُذ نفس هذه الأسطوانة وامْلأها بمادة MOF-177. والآن ضع غاز ثاني أكسيد الكربون في الأسطوانة المملوءة بـ MOF-177. وإليك السؤال المهم: أيُّ الأسطوانتين تحتوي على كمية

أكبر من الغاز؛ الأسطوانة الفارغة أم الأسطوانة المملوءة ببلُّورات MOF-177؟ قد تَظُنِّين على نحوٍ غريزي أن الأسطوانة الفارغة سوف تحتوي على غازٍ أكثرَ لأن المادة الصُّلبة لبلورات MOF-177 تشغل الفراغ المُتاح في الأسطوانة. إلا أن العكس تمامًا هو الصحيح (شكل ١٢-٥)؛ فالأسطوانة المملوءة ببلُّورات MOF-177 تحتوي على ما يقرُب من تسعة أضعاف كمية ثاني أكسيد الكربون التي تحتوي عليها الأسطوانة الفارغة! تمهَّلي وفكِّري في الأمر لبعض الوقت؛ إنه لمن المُذهِل حقًّا أن أسطوانة مليئة بمادة صُلبة مُتبلِّرة (يبدو MOF-177 مُشابهًا إلى حدٍّ ما لملح الطعام) تحتوي على غازٍ أكثرَ ممَّا تحتوي عليه أسطوانة فارغة. وأُكرِّر مرةً أخرى أن السبب في ذلك هو مساحة السطح الكبيرة للهيكل المعدِني العضوي، الذي يوفِّر للغاز أماكنَ أكثر ليُمتصَّ فيها. وعندما نتحدَّث عن مساحة سطح كبيرة، فإننا نتحدَّث عن مساحة كبيرة حقًّا؛ حوالي ٤٥٠٠ متر مربع/جم، وهو ما يَعني أن ملعقةً صغيرة واحدة من مادة IRMOF-1 يكون لها مساحة سطح تُعادِل مساحة سطح عدَّة ملاعب كرة قدم! لذا، لعلَّكِ بدأتِ تُدركين الآن الأهمية المُحتمَلة للهياكل المعدنية العضوية المُحتمَلة. خُذي أسطوانة من مادة MOF-177 ويُمكنك حينها بأمانٍ زيادة سَعة تخزين غازات الدفيئة، مثل ثاني أكسيد الكربون. قد يكون لهذا تأثيرات كبيرة على قطاعات الطاقة، والبيئة، والنقل في المستقبل. وفي الحقيقة، لقد اهتمَّت وزارة الطاقة الأمريكية (وغيرها من الهيئات الحكومية) كثيرًا بالهياكل المعدنية العضوية والكيفية التي يمكن أن تُسهم بها في تهدئة مخاوفنا الحالية بشأن الطاقة، واستثمرَتْ فيها مبالغَ كبيرة من أموال الأبحاث الحكومية.

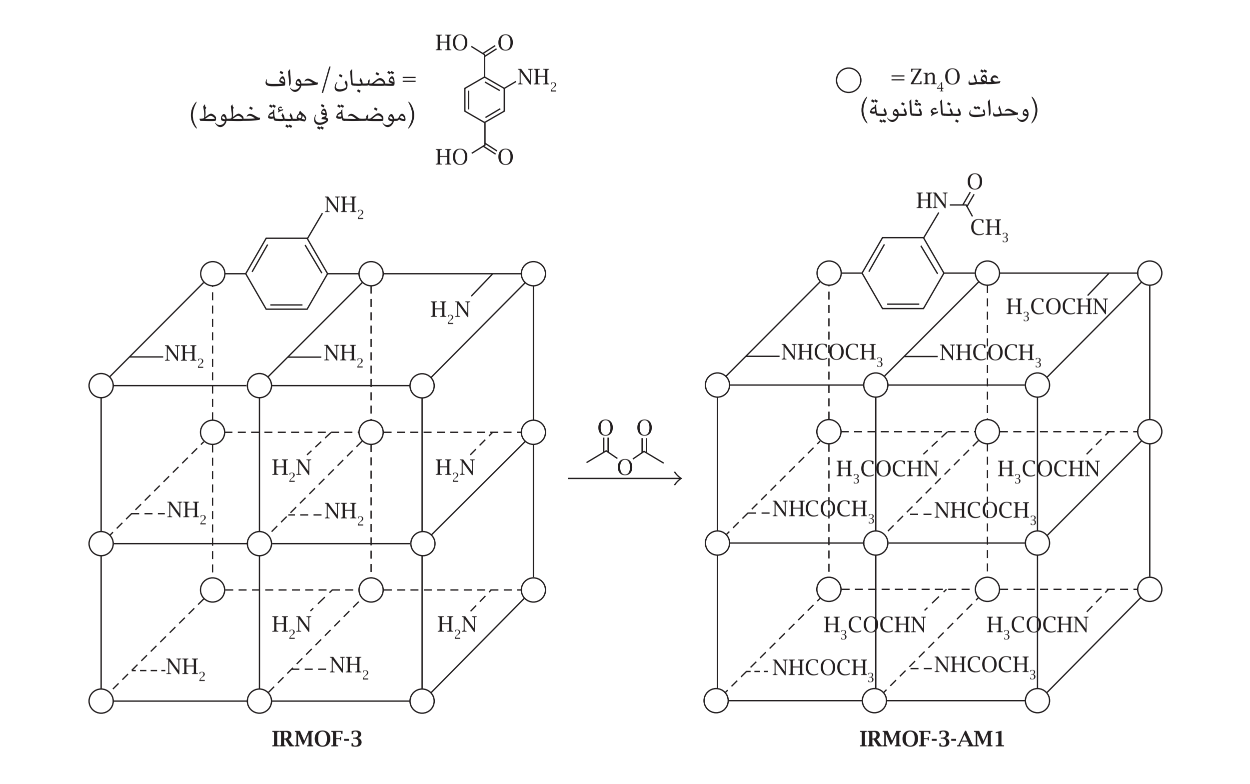
(٤) «الزخرفة الداخلية» باستخدام الهياكل المعدنية العضوية

الهياكل المعدنية العضوية هي موادُّ شديدة المَسامية ذات مساحات سطح كبيرة قد تكون مُثيرة للاهتمام فيما يتعلَّق بتخزين الغازات. ما الذي نفعله في مَعملي إذن؟ حسنًا، لقد أجرَينا أبحاثًا على العديد من الموضوعات، ولكن مُؤخَّرًا جدًّا، ركَّزنا على شيءٍ نُسمِّيه تعديل ما بعد التخليق للهياكل المَعدِنية العضوية. لعلَّك تتساءلين: «وما هذا الشيء؟!» حسنًا، سوف أُخبركِ، إنه أمر بسيط حقًّا.

عن طريق إجراء تعديلات ما بعد التخليق للهياكل المعدِنية العضوية، فإنَّنا نُصبِح «المُصمِّمين الداخليِّين» لتلك المواد. لذا، فلنعُدْ مرة أخرى إلى تشبيه المبنى الفارغ، لدَينا

هيكل المبنى، ولنضع بداخِله بعضَ الطوابق والجُدران، وبينها أبواب ونوافِذ تصِل بين الحجرات، لكن المبنى لا يزال فارغًا في أغلبه. لذا فإننا نتدخَّل، بوصفِنا مُصمِّمين داخليِّين، ونُعلِّق بعض اللَّوحات، ونضع بعض قِطَع الأثاث، ونضع مكتبًا، أي أنَّنا نجعل دواخل المبنى فعَّالة وظيفيًّا. إننا نأخُذ مبنًى مُشيَّدًا بالكامل، أي أنه عبارة عن مجموعةٍ من الغُرَف الخالية، ونُضيف بعض المكونات لكلِّ غرفة لنجعل الغُرف مُفيدة لغايةٍ ما. وفي عملية تعديل ما بعد التخليق للهياكل المعدنية العضوية نفعل الشيءَ نفسه؛ إننا نصنع هيكلًا معدنيًّا عضويًّا، وبِمجرَّد أن يتشكَّل هذا الهيكل، يكون بمثابة مجموعة من الغُرف الخالية المُتَّصل بعضُها ببعض، ومن ثَمَّ نُضيف كاشفًا كيميائيًّا يَنساب عبْر الهيكل المعدِني العُضوي (تذكَّري أنَّ له بِنْية مفتوحة للغاية) ويُعدل كل غرفة، وأثناء ذلك يجعل جميع الغُرف أكثر «فعالية» ممَّا كانت عليه من قبل! إننا نستخدِم مُصطلح تعديل ما بعد التخليق للإشارة إلى حقيقة أنَّنا نجعل الهيكل المعدني العضوي فعَّالًا وظيفيًّا بعد أن يكتمِل تجميعه فعليًّا. يبدو هذا مَنطقِيًّا في التشبيه الذي استخدمناه؛ فهل كُنتِ لتُعلِّقي لوحةً على جِدارٍ أوَّلًا ثُمَّ تُثبِّتي الجِدار في المبنى؟ لو أنكِ حاولتِ ذلك فِعليًّا، فيُمكن للَّوحة أن تسقُط، وتنكسِر، وما إلى ذلك؛ لذا فإنك تُشيِّدين الجدار أولًا، ثم تقومين بأعمال التَّزيين. ونحنُ نفعل الشيء نفسه في تعديلِ ما بعد التخليق: نحن نُشيِّد «جُدران» الهيكل المعدني العضوي أولًا، ومن ثَمَّ نُعلق مجموعاتنا الوظيفية الأكثر حساسية بعد التخليق (أي «بعد» الانتهاء من تجميع الهيكل المَعدِني العضوي).

وقد اكتشفنا مُؤخَّرًا أن تعديل ما بعد التخليق طريقةٌ مُفيدة بحقٍّ في صُنع هياكل معدِنية عضوية شديدة «الفعالية الوظيفية». ولكي نفعل هذا، عملْنا كثيرًا باستخدام IRMOF-3، الذي كان مُختبر البروفيسور ياغي هو أوَّل مَن قدَّم له وصفًا. يحتوي IRMOF-3 على مجموعات أمينية العُقد العضوية، التي تُشير إلى داخل تجاويف الهيكل المعدني العضوي. ومن منظور كيميائي، فإن هذه المجموعات الأمينية هي أشبَهُ بمَشاجِب مُثبَّتة على جُدران المبنى؛ لذا فإنَّ كلَّ ما نحتاج إلى فِعله هو أن نُعلِّق عليها شيئًا. وعن طريق استخدام كواشِف نشِطة تجاه المجموعات الأمينية، وجدْنا أننا نستطيع بالفعل تزيين كلِّ غُرفة في الهيكل المعدني العضوي. في مثال مُحدَّد، استخدَمْنا أنهيدريد الخليك لتحويل كل المجموعات الأمينية في IRMOF-3 إلى مجموعات أميدية (شكل ١٢-٦). ولدَينا أمثلة أخرى كثيرة تُظهِر أنه يُمكننا تعديل هياكل معدنية عضوية مختلفة باستخدام أنواع عديدة مختلفة من الكواشف. ونأمل أن هذه الطريقة الجديدة لتعديل دواخل الهياكل



شكل ١٢-٦: رسمٌ يوضِّح تعديلَ ما بعد التخليق للهيكل المعدني العضوي IRMOF-3 (الذي يظهر على شكل شبكةٍ مُكعبة) باستخدام أنهيدريد الخليك لتوليد IRMOF-3-AM1. ولأغراض الوضوح، لا تظهر هنا بعض المجموعات الأمينية. ويظهر أحد اللجينات (القُضبان) بشكلٍ أوضَحَ لأغراض التوضيح.

المعدنية العضوية يُمكن أن تُستخدَم لتعزيز خواصِّها، ومن بينها خاصية امتصاص غازات مثل الميثان والهيدروجين.

وعلى أي حالٍ يا أنجيلا، فالأرجح أن هذا هو كلُّ ما تُريدين قراءته عن كيمياء الجُزيئات الضخمة في الوقت الحالي. وأرجو أن تكوني قد وَجدتِ رسالتي مُثيرة لاهتمامك ولم تجديها مُمِلَّة إلى حدِّ النوم أثناء قراءتها. وإذا كانت لديك أي أسئلة أو اهتمام بمجموعتي البحثية، يُمكنك المرور على مكتبي في باسيفيك هول. وأتمنَّى أن تنتهي إلى قرار إجراء بعض الأبحاث الجامعية، إن لم يكن في مُختبري، ففي مُختبرٍ آخر؛ فثَمَّة الكثير من الفُرص البحثية الكُبرى هنا في جامعة كاليفورنيا في سان دييجو. وفي غضون ذلك، أتمنَّى أن يكون عامك الجامعي الثاني رائعًا وأن تُواصلي الأداء الجيد في دروس الكيمياء!

المُخلص

سيث كوهين

قراءات إضافية

Cram, D. J. The design of molecular hosts, guests, and their complexes (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* 1988, *27*, 1009–1020.

Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal–organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research* 2001, *34*, 319–330.

Fiedler, D.; Leung, D. H.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. Selective molecular recognition, C–H bond activation, and catalysis in nanoscale reaction vessels. *Accounts of Chemical Research* 2005, *38*, 351–360.

Rebek, J. Jr. Reversible encapsulation and its consequences in solution. *Accounts of Chemical Research* 1999, *32*, 278–286.

الفصل الثالث عشر

المواد الحيوية البحرية: كيف يَستخدِم علم الأحياء البحرية الكيمياء في صُنع المواد

جوناثان جيه-ويلكر
جامعة بوردو

جوناثان ويلكر هو أستاذ مُشارك في الكيمياء وهندسة المواد في جامعة بوردو في غرب لافايت، إنديانا. ويُركِّز برنامجه البحثي على المواد التي تُنتجِها الكائنات البحرية. تشمل مَجهوداته المستمرة توصيف المواد البيولوجية البحرية، وصُنع مُحاكاة للبوليمرات الاصطناعية، وتصميم تطبيقات لهذه المواد الجديدة. وغالبًا ما تكون المشروعات مُستوحاةً ممَّا يُشاهِده في أثناء مُمارسته للغطس.

مرحبًا أنجيلا

اتركي الكُتب ... (حسنًا، ليس هذا الكتاب)، نحن ذاهبون إلى الشاطئ!

(١) أيَّتها العالِمة الشابة، اذهبي إلى البحر

لنذهب إلى بِرَك المدِّ والجزر ونبحث عن مخلوقات بحرية مشوِّقة، يُمكِن لأي بُقعة على الشواطئ البحرية الصخرية أن تفي بالغرَض. ولا بدَّ أن يتزامَن وصولنا مع انحِسار الماء عن الشاطئ. يتصادَف أنكِ تسكُنين بالقُرب من إحدى البِقاع المفضلة لي، وهي لاجونا بيتش في كاليفورنيا الجنوبية؛ فحين يذهب المرء بالسيارة نحو ساحل البحر عبر الطريق ١٣٣، سيصل مُباشَرةً إلى الشاطئ الهلالي الشكل. انظُري إلى يَمينك وستجدين منطقة

صخرية ضخمة بارزة، بها أطنان من الأشياء الرائعة التي يُمكِننا اكتشافها. عليكِ ارتداء صندل أو حِذاء رياضي قديم لا بأس إن تعرَّض للبلَل؛ لأن الصخور والأصداف والأعشاب المرجانية حادَّة للغاية، وعليكِ تَوخِّي الحذر من الانزِلاق على العُشب البحري.





شكل ١٣-١: بعض أنواع الأحياء البحرية اللَّزجة التي تجدينها في بِرَك المَدِّ والجزر؛ بلح البحر (يسارًا)، وعُشب البحر (في الوسط)، ومَحار البرنقيل يُغطِّي صخرة (يمينًا).

وبينما تسيرين بحذرٍ فوق الصخور، يُمكنكِ رؤية أطنان من بلح البحر، ومحار البرنقيل، وقنافِذ البحر، وشقائق النعمان، والأعشاب البحرية، والمرجان، ونجوم البحر، وحلزونات البحر (القواقع) والأسماك الصغيرة. ويُوضِّح شكل ١٣-١ بعضًا من هذه المخلوقات. إذا كنتِ محظوظة، فربما تتمكَّنين من إلقاء نظرةٍ على سرطان البحر أو السَّلطعون الذي يَختبئ في شقٍّ بين الصخور. ارفعي رأسك بين الحين والآخر وانظُري نحوَ البحر؛ فهذه البُقعة جيدة لرؤية أسد البحر وهو يزأر عليكِ، أو حتى يُمكنُك رؤية الدلافين والحيتان الرمادية أبْعدَ قليلًا.

ربما لا يكون واضحًا للوَهلة الأولى، ولكن ثمَّةَ الكثير والكثير من التفاعُلات الكيميائية الساحرة تحدُث هنا تحت قدميكِ. كوني حريصة حتَّى لا تَسحقي الكثير منها بقدميكِ! وربما يكون أفضل ما في الأمر أنَّ مُعظم هذه التفاعُلات الكيميائية غير معروفة وفي انتظار أن يَكتشِفها أحدٌ ما.

أمسِكي واحدةً أو اثنتَين من بلح البحر، وحاوِلي انتزاعها من الصخور. شيء صعب جدًّا، أليس كذلك؟ ماذا عن إحدى تلك الأنابيب التي صنعَتْها الدِّيدان البحرية؟ ستحتاجين إلى مِطرقةٍ وإزميل لتتمكَّني من استخلاص إحداها. وماذا عن محار البرنقيل هذا؟ لا تُتعبي نفسك حتى بمُحاوَلة سحبِهِ من الصخور؛ فلا سبيل إلى ذلك. إذن، في رأيك كيف

تستطيع هذه المخلوقات لصْق نفسها جيدًا على هذا النحو؟ يُمكنكِ، بمُلاحظةٍ سريعة، رؤية أنهم يصنعون موادَّ لاصِقةً وإسمنتًا. حسنًا، ماذا عن التركيب الكيميائي لهذه المواد اللاصقة؟ من المثير للاهتمام، أننا لا نَعرف هذا حتى الآن؛ فنحن لدينا بعض المعلومات، لكن في الأغلب لم يُمكن التوصُّل إلى التركيب الكيميائي لهذه المواد بعد. انظُري إلى أيٍّ من الحيوانات الصغيرة الموجودة حولك في بركة المدِّ والجَزْر، واسألي نفسك سؤالًا بسيطًا ربما عن كيفية صُنع المادة الحيوية البحرية، أو يُمكنك التساؤل عما يتكوَّن منه الإسمنت البحري بالضبط، أو عن كيفية عمله، أو عن نوعية الروابط الكيميائية الموجودة بداخله. في الواقع تبدو هذه الأسئلة بسيطة، ولكن الاحتمال الأكبر أن الإجابة عن أسئلتك غير معروفة. وبالنسبة إلي، هنا تكمُن مُتعة العلم؛ حين تكون المعرفة المتاحة قليلة.

(٢) توصيف المواد الحيوية البحرية

وكل هذا يَعني لكيميائي ناشئ أن ثَمَّة أطنانًا من التركيبات الكيميائية الرائعة، في انتظار أناسٍ مِثلكِ ليبدءوا في استكشافها؛ فأمامكِ مجالٌ بَحثيٌّ مفتوح تتجوَّلين فيه بِحُرية، لِتُحقِّقي فيه اكتشافات جديدة، وتُصمِّمي تقنيات جديدة. إن هذا كله مُمتِع للغاية بحيث لا يسعُك أن تَمُرِّي عليه مرور الكرام. إذن ما الذي تُريدين معرفته؟ حسنًا، في البداية لِنُحاولْ معرفة كيف تُصنع المواد في الطبيعة. يُمكنُنا الحديث عن المواد الصُّلبة مثل أصداف البحر، أو المواد اللِّينة مثل المادة اللاصِقة التي يُفرزِها بلح البحر. ونحن نُريد التعرُّف على الأنواع الأساسية للجُزيئات التي تُصنَع منها المواد؛ فنحن نريد مثلًا معرفةَ كيف تلتصِق مادة لاصِقة حيوية بالصخور؛ فيُمكننا التساؤل حول الأداء الآلي لهذه المواد، أو ربما تتساءلين حول طبيعة الأسطُح التي لا تلتصِق عليها هذه الحيوانات.

يُمكنُكِ البدء بطرْح أسئلتك من منظور عالم كيمياء، لكن أحد الجوانب الممتِعة الكثيرة لهذا النوع من الأبحاث، أنكِ سُرعان ما تُفكِّرين أيضًا في مواضيع في الكيمياء الحيوية، وعلم الأحياء البحرية، وعلم المواد، وهندسة المواد. فأنتِ هنا لديكِ الكثير من الفُرَص للإبداع؛ فتُوجَد أسئلة أكثر بكثير من أن يُتاح لكِ الوقت للإجابة عنها، وما عليكِ إلا اتِّباع حَدْسك لكلِّ ما تجدينه مُثيرًا للاهتمام.

فدومًا يُوجَد لدَينا تنوُّع كبير في الدراسات التي تُجرى في وقتٍ واحد. يُمكننا البدء بالعمل الميداني لملاحظة المخلوقات البحرية وأسلوب حياتها، بعد ذلك يُمكنُنا جمْع بعضٍ منها وإحضاره مَعَنا إلى المختبَر؛ فقد بنَيْنا نظامًا من الأحواض المائية الضخمة في مُختبرنا

من أجل تربية مثل هذه الحيوانات وملاحظتها. وبينما تنمو هذه الكائنات داخل الأحواض المائية، تُفرز أيضًا مادَّتها اللَّزِجة فنجمعها وندرسها. ويُمكِننا تحديد الخواص الميكانيكية للمواد؛ على سبيل المثال، يُمكننا حمْل بلح البحر على إفراز مادته اللاصِقة على ركائز مختلفة، وبعد ذلك نقيس قوة التِصاقها عندما نُغيِّر السطح أو كيمياء المياه. ويُمكننا بعد ذلك استخدام عددٍ كبيرٍ من تِقْنيات التحليل الطَّيفي الكيميائية لنبدأ في تحديد مُكوِّنات هذا الغراء، وربما تنشأ أفكار بشأن نوعية الجزيئات الموجودة داخل الغراء أو نوعية الروابط.

ومن الطُّرق الأخرى للتوصُّل إلى تركيب المواد البيولوجية، مُحاوَلة استخلاص الجزيئات؛ فإنِ استطعْنا تحويلَ جُزءٍ من المادة، على الأقل، ليُصبح قابلًا للذَّوبان، فقد يكون من الأسهل قليلًا التعرُّف على المادة الموجودة لدَينا. فإذا استطعنا مثلًا سَحْب بروتين من مادَّة صلبة، فسيُمكننا إجراء مجموعةٍ من الدراسات الكيميائية الحيوية التي ستُساعدنا على فَهْم ما يحدث. فيمكن العثور على الجزيئات الصغيرة في هذا البروتين أيضًا، وفي بعض الأحيان قد نلجأ لتصنيع جزيئات صغيرة في محاولةٍ لتقليدِ ما قد تبدو عليه المادة الأكبر والسليمة. فإذا وجدْنا وظيفةً ما أو نشاطًا تفاعُليًّا مُشابِهًا في هذه الجزيئات الصغيرة، فإنه يُساعد في معرفة نوع التفاعُلات الكيميائية التي ربما تحدُث تحت الماء. ومن الأشياء الممتِعة الأخرى التي نفعلها، تصنيع جُزيئات كبيرة تُحاكي الكيمياء التي نكتشفها في حيوانات البحر. بعد ذلك، ندمج هذه الجزيئات الكبيرة معًا حتى تُكوِّن موادَّ وظيفية تُحاكي ما نحصُل عليه من المحيط؛ وهكذا، ربما تبدئين بتوصيف الصَّمغ الحيوي البحري وينتهي بكِ الحال إلى التوصُّل إلى غِراءٍ جديد مُصنَّع ويعمل تحت الماء.

أعتقِد بشكلٍ عام، أن كل هذا يَحمِل الكثير من المرَح؛ فنحن نعمل للكشْف عن طريقة تصنيع المواد في الطبيعة؛ فالمعروف حاليًّا قليل للغاية، ولهذا نحن مُلزَمون باكتشاف شيءٍ جديد طوال الوقت، وهذا وحده كافٍ لإبقائنا مُتحمِّسين أثناء العمل في هذا المجال. ولكن الأمر يتعدَّى أكثر من هذا بكثير؛ إذ يُمكننا بسهولة تَخيُّل أن المعرفة بشأن هذه المواد سوف تُترجَم إلى تطوير تطبيقات.

ألن يكون من الرائع بعد إجراء جراحة أو التعرُّض لإصابة أن تستطيعِ لصْق جلدِك أو أنسجتك الداخلية معًا؟ فهذا سيُجنِّبك الألم أو التعرُّض لأضرار إضافية بسبب خياطة الجروح. لا يُوجَد الآن أي نوع جيد من الغراء يؤدي هذا الغرض؛ فمُعظم المواد اللاصِقة التي رأيتِها تحتاج إلى أن تجفَّ قبل أن تلتصِق. لكن هذا بالطبع لا يُجدي نفعًا مع بيئة

بيولوجية داخلية تكون دائمًا رطبة. الحل يُوجَد عند الأحياء البحرية؛ ففي النهاية، هذه الكائنات تلصق أنفسها تحت الماء. وماذا عن مُحاولة منع كل هذه الكائنات البحرية من الالتصاق بهياكل السفن؟ فربما تتعرَّفي في البداية على طريقة التصاقها، ثم بعد ذلك تَصنعين أسطُحًا تمنَع التِصاقها؛ وهكذا تستطيع السفن الإبحار في المياه بسهولةٍ أكبر، وتحرق وقودًا أقل.

يُمكنكِ رؤية أنَّ ثمَّة الكثير من التطبيقات التي تنشأ أيضًا من هذا الخطِّ من أبحاث الكيمياء. وفي الصفحات التالية، سنُناقش المعلومات المعروفة عن طريقة صُنع الأحياء البحرية للمواد وطريقة عملها، ثم سنَنظُر في الطريقة التي يُحاول بها الناس صُنع نُسختِهم الخاصة من هذه المواد؛ فسنَستعرِض تطبيقاتٍ خاصَّةً بكلٍّ من الإلصاق، ومنْع الإلصاق أيضًا. لذلك كُوني مُستعدَّة؛ فأمامنا الكثير من الاستكشاف الكيميائي!

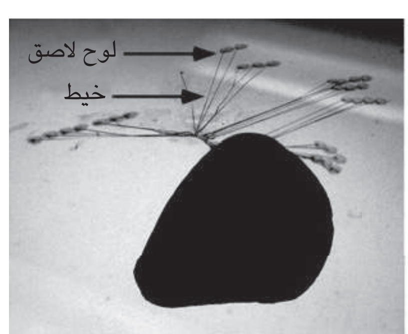
(٣) كيف تَلتصِق؟

عند النظر في كلِّ مكانٍ من حولك في بِرَك المدِّ والجزر، يُمكنك رؤية الكثير من الكائنات المختلفة الملتصِقة بالصخور؛ الديدان الأنبوبية، والبرنقيل البلوطي، وبرنقيل الإوز، والبطلينوس، وبلح البحر، والأعشاب البحرية، وحلزونات البحر، ونجمة البحر، وشقائق النعمان (انظر ١٣-١). نحن لا نَعرِف حتى الآن كيف يَلتصِق مُعظمُها؛ ولهذا ثَمَّة الكثير من العِلم الممتِع أمامك لاستكشافه في المستقبل. دعيني أُقدِّم لكِ حاليًّا نظرةً عامة حول ما نعرفه عن هذه المخلوقات؛ فنحن العلماء لدَينا معلومات عن المادة اللاصِقة التي يُفرِزها بلح البحر أكثر من أيِّ نظامٍ بَحْري آخر.

(٣-١) التِصاق بلَح البحر

من وقتٍ لآخَرَ نذهب إلى البحر ونجمع بلح البحر من الشواطئ في جميع أنحاء نيو إنجلاند، ونُحضرها معنا إلى المختبر لتنمو في خزَّانات. يُوضِّح شكل ١٣-٢ (يسارًا) بلح بحر يَلتصِق بِلَوحٍ من الزُّجاج. يُمكنكِ رؤية أن آلية الالتصاق تتكوَّن من خيوط تخرُج من المَحارة، وكلُّ خيطٍ ينتهي بقُرصٍ صغير (أو «لوح») من مادَّة لاصِقة؛ فهذا في الواقع هو الغِراء الملتصِق بالسطح الزجاجي. هذه اللوحات اللاصقة صغيرة جدًّا؛ إذ تبلغ مساحتها نحو ملِّيمترَين فقط. وعلى الشاطئ تكون هذه المادة اللاصقة عادةً مُغطَّاة بالصَّدَفة

وتَصعُب رؤيتها بعض الشيء، ولكنكِ إذا جَذبتِ واحدةً من بلح البحر ونظرتِ عن قُرب، يُمكنك رؤية الغِراء. يُوضِّح شكل ١٣-٢ أيضًا بلَح بحر وضعْناه على لوحة تيفلون (مُتعدِّد رُباعي فلورو إثيلين). نجِده يَلتصِق جيدًا بهذا السطح؛ فهذا غِراء مُبهِر حقًّا؛ إذ يَلتصِق بطبقة التيفلون على هذا النحو.



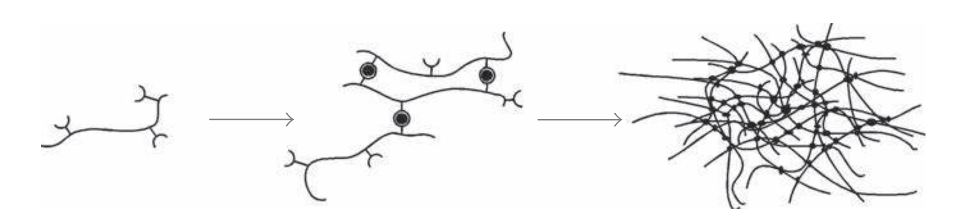


شكل ١٣-٢: بلح بحر يَلتصِق بِلوحٍ من الزُّجاج (يسارًا)، ولوح تيفلون (يمينًا).

هذه اللوحات اللاصِقة هي مادَّة أساسها البروتين، والبروتينات هي جُزيئات طويلة وكبيرة. ومن عدَّة جوانب تُكوِّن البروتينات بوليمرات بسيطة؛ فهي جُزيئات طويلة مُكوَّنة من العديد من المونومرات المتَّصِلة. وفي حالة البروتينات، تُوجَد عادةً ٢٠ وحدة مونومرية مُختلفة، تُعرَف باسم الأحماض الأمينية. وفي المعتاد تتكوَّن البروتينات من أكثر من ٥٠٠ حمض أميني مُتَّصِلة بعضها ببعض، ولها وزن جُزيئي أكبر من ١٠٠ ألف وحدة كتلة.

عندما يُريد بلح البحر الالتِصاق بسطحٍ ما، يُفرِز هذا الحيوان خليطًا من البروتينات، بعد ذلك تتشابَك البروتينات لمعالجة المادة. وعلى الرغم من أنَّ عملية تَشابُك البروتينات هذه ليسَت عمليةً شائعة الحدوث، فإننا نراها من وقتٍ لآخر، وغالبًا ما يكون هذا في المواد الصلبة. والتشابُك هو عملية عن طريقها ترتبط جزيئات البروتين الطويلة المختلفة بعضها ببعض بروابط كيميائية، تظهر في شكل ١٣-٣. وتُساعِد عملية التشابُك هذه في غلْق النظام بالكامل في مكانه. فَكِّري في فيلم «سارقو التابوت الضائع» حين سقط أنديانا جونز في حُفرة من الثعابين المتلوِّية؛ فحركة كل تلك الثعابين جعلت الأرض تبدو كما لو

أنها تتحرَّك في مكانها. تخيَّلي لو أنكِ تستطيعين استخدام حبلٍ لربط كلِّ ثُعبانٍ في واحدٍ أو اثنين من الثعابين المجاورة؛ فإن كل هذا العدد من الثعابين لن يكون قادرًا على التلوِّي على الإطلاق. التشابُك البروتيني يُشبِه، في كثيرٍ من النواحي، ربْطَ كل هذه الثعابين معًا. وفي حالة بلح البحر، بمجرَّد تعرُّضِه للتشابُك، فإن الغِراء ذا الأساس البروتيني يُعالَج وينغلِق على السطح.



شكل ١٣-٣: مُخطط عام لجُزيئات بروتين طويلة تشابُكية.

على الأرجح تتساءلين كيف يُكوِّن بلح البحر الروابط الكيميائية الخاصة بعملية تشابُك البروتينات بعضها ببعض. يبدأ التفاعُل الكيميائي بجُزيء غيرِ مُعتاد إلى حدٍّ ما في البروتينات اللاصقة يُسمَّى ٣،٤-ثُنائي هيدروكسي فينيل ألانين (دوبا) الموضَّح في شكل ١٣-٤ (يسارًا). وبوصفِه جُزيئًا صغيرًا في حدِّ ذاته يُمكن أن يكون دواءً يُستخدَم في علاج داء باركنسون (الشلل الرَّعَّاش). وعند وجود جُزيء الدوبا داخل سلسلة من البروتين (شكل ١٣-٤، يمينًا)، يَستفيد بلح البحر من قُدرة الدوبا التفاعُلية في إحداث التشابك. ومن النادر للغاية رؤية الدوبا داخل بروتين. والطبيعة عادةً ما تعمل بكفاءة عالية؛ فعند وجود شيءٍ ما، فوجوده يكون لسببٍ جيد. يتعرَّض الدوبا للأكسدة أسهل بكثيرٍ من أيٍّ من الأحماض الأمينية العشرين الأخرى المستخدَمة في علم الأحياء لصُنع البروتينات. يتمتَّع الدوبا أيضًا بالقُدرة على ربط أيونات المعادن على نحوٍ جيد، ويبدو أنَّ هذا المزيج من القُدرات المتمثِّلة في القُدرة على الربط بين المعادن، وسهولة التعرُّض للتأكسُد، محوريٌّ على الأرجَحِ في عملية التشابُك في بروتينات بلح البحر وتكوينه لمادَّته اللاصقة.

لقد تمحوَرَ عملُنا حول بلح البحر الحي، واستخلَصْنا البروتينات، والببتيدات الصغيرة المصنَّعة (أو قِطع من البروتينات) في مُحاولة لتحديد العمليات الكيميائية التفاعُلية التي ترتكِز عليها عملية تكوين بلح البحر لمادته اللاصقة. عليكِ ارتداء الكثير من القُبَّعات عند إجراء مثل هذه الدراسات؛ فقد تَجِدين نفسك في يومٍ ما عالِمة في الكيمياء التركيبية، وفي يوم آخَر عالِمة في الأحياء البحرية، أو مُتخصِّصة في الكيمياء الحيوية، أو مُهندسة مواد؛ فكلُّ فئةٍ من التجارب تُعطي مَنظورًا مُختلفًا على إحدى المشكلات البحثية. فإن جرَتِ الأمور على نحوٍ جيد، يُمكنكِ الحصول على بيانات تكميلية في حين تُشير كل التجارب للنتيجة نفسها. ففي حالة المادة اللاصِقة لبلح البحر، تعرَّفْنا على بعض الكيمياء المثيرة للاهتمام.

الدوبا مقيد في سلسلة بروتين   كاتيكول   دوبا

شكل ١٣-٤: جُزيء واحد من الدوبا، كاتيكول، والدوبا مُقيَّد في سلسلة بروتين.

يَحصُل بلح البحر على الحديد من مياه البحر المحيطة به، وعلى الرغم من عدم وجود تركيزات عالية من الحديد (أو المعادن الأخرى) في مياه البحر (على سبيل المثال، ١–١٠ أجزاء في المليار)، فإنه يُوجَد بكمياتٍ كافية لاستدامة كل صور الحياة التي تُشاهدينها عند وجودك على الشاطئ. يجمع بلح البحر الحديد من الماء المحيط به ويُدخِل هذا الحديد إلى مادَّته اللاصقة. يَحتوي الغِراء الناتج على حديدٍ أكثر بنحو ١٠٠ ألف مرة من الماء الذي يعيش فيه بلح البحر؛ يا له من أمرٍ مُثير للاهتمام! أليس كذلك؟

قد وجدنا عبر سلسلة من الدراسات المختلفة أن الحديد الموجود في الغِراء يَرتبِط بفعل مجموعات الدوبا الموجودة في البروتينات اللاصقة. وعلى وجه التحديد، تربط ثلاثة جُزيئات من الدوبا كلَّ ذرةٍ من الحديد لتُعطي مُركَّبًا من المعدن والبروتين، الواضح في شكل ١٣-٥. وعلى وجه الخصوص، يكون هذا الحديد في البداية مُرتبطًا بِجُزيء الدوبا في عنصر الحديد في حالة الأكسدة Fe^{3+}. بعد ذلك يتفاعَل عنصر الأكسجين O_2 مع مُركَّب

شكل ١٣-٥: مُركَّب $Fe(DOPA)_3$ المزمَع كونه مِحورِيًّا في عملية تشابُك البروتين في مادَّة بلح البحر اللاصِقة.

$Fe(DOPA)_3$ ويُنتج نوعًا من الجذور داخل البروتين (شكل ١٣-٦). يُختزَل جُزيء الحديد هذا من $Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$، وتتعرَّض مجموعة الدوبا للأكسدة في الوقت نفسه. وعملية الأكسدة هي عبارة عن نزْع إلكترون (حصل عليه Fe^{3+}) من أجل صُنع الجِذر.

ومن بين كافَّة الجُزيئات التي تُشاهدينها في الكيمياء، الجذور الحُرَّة هي الأكثر تفاعُلية. لذلك عند تكوين جِذرٍ حر، تحدُث الأشياء بسرعة وبعشوائية. في هذه المرحلة من العملية، لا يَتوفَّر لدينا إلا القليل من الرُّؤى الكيميائية المفصَّلة. ولكن تُساورنا حاليًّا شكوك بأن هذه الجذور يُمكنها فِعل شيئين فيما يتعلَّق بتكوين غِراء بلح البحر، وكلاهما مُوضَّح في شكل ١٣-٧. أولًا: من المحتمَل أن تتفاعَل الجذور مع بعضها، ومن ثَمَّ تُولِّد روابط تَساهُمية عضوية بين البُروتينات. هنا نحصُل على تَشابُك بروتين مع بروتين لمعالجة المادة. وهذه الروابط المتقاطعة تُشبِهُ الثعابين المربوطة معًا بحبل. وغالبًا ما تُسمَّى هذه العملية الأولى «بالترابُط المتماسِك»؛ إذ تتفاعَل المادة مع نفسها.

شكل ١٣-٦: الأكسدة والاختزال في مادة بلح البحر اللاصقة لتوليد جِذر تفاعُلي. تُعبِّر النقطة السوداء عن الجِذر. وربيطات الدوبا المرتبطة بمركز جُزيء الحديد Fe، التي يُمكن رؤيتها بالكامل في شكل ١٣-٥، مُبسَّطة هنا ولا يَظهر منها إلا حلقة واحدة.

تشابك بروتين لاصق مع آخر

ترابط بروتين لاصق مع الأسطح

شكل ١٣-٧: مُخطط تَوضيحي للنشاط التفاعُلي للجِذر الحر في مادة بلح البحر اللاصقة. يَنتُج عنه تشابُك بروتين مع بروتين وترابُط بروتين مع السطح. لاحظي أنَّ الجذور الموضَّحة هي تبسيط لتلك الموجودة في مركز الفلز، الموضَّح في شكل ١٣-٦.

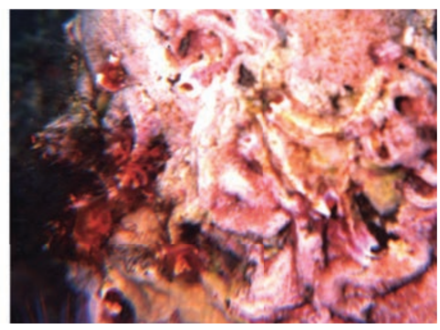
ثانيًا: ربما تتمكَّن الجذور الحُرَّة من التفاعُل مُباشرةً مع السطح الذي يُحاول بلح البحر الالتصاق به، ومن ثمَّ تُنشِئ روابطَ تساهُمية مع السطح. يُطلَق على هذه العملية الثانية «الترابُط اللاصق»، التي فيها يرتبط الصمغ فعليًّا بالسطح. وتحتاجين كلًّا من الترابُط المتماسِك واللاصِق لصُنع غِراءٍ جيد. ففي حال حدوث الترابُط المتماسِك فقط، فإن الغِراء يترابَط مع نفسه، مِمَّا يُنتَج عنه كُرة صلبة، ولكنه يتجاهل السطح تمامًا. أما في حال وجود الترابُط اللاصق وحده، فإن هذا سيؤدِّي إلى وجود طبقةٍ رقيقة من المادة على السطح، لكن باقي الغراء لن يَبقى في مكانه.

وعند وَضْع جميع أفكارنا الكيميائية معًا، يُصبِح لدَينا الآن تَصوُّر لطريقة حدوث التشابُك بين بروتينات بلح البحر. بعض التفاصيل تحتاج للتوضيح، لكنَّنا ما زِلنا نعمل على ذلك، وفي سبيلنا إلى تحقيقه. ويُمكنكِ رؤية تنوُّع كبير في هذه الرَّخويات إذ تجمع بين الكيمياء غير العضوية، والكيمياء العضوية، والكيمياء الحيوية للبروتين وعلوم المواد في صُنع صمغها المذهِل. وماذا عن كافَّة المَخلوقات الأخرى الموجودة في البحر؟ كيف يَصنعون موادَّ لاصقة ومواد أخرى؟ المعروف عن هذه الكائنات أقل بكثير؛ لذا ثَمَّة مساحةٌ كبيرة لكِ للانضمام إلينا وتوصيف المواد الحيوية البحرية معنا. والآن لنُلقِ نظرةً على هذا ونُلخِّص ما نعرفه في هذه المرحلة.

(٣-٢) المواد البيولوجية البحرية الأخرى

البرنقيل: بعد بلح البحر، ربما تكون المعلومات الأكثر توفُّرًا لدَينا متعلِّقة بطريقة صُنع البرنقيل البلوطي الشائع لمادته اللاصقة. يُمكنكِ رؤية محار البرنقيل على صخرة في شكل ١٣-٨. وهنا أيضًا تعتمد المادة على البروتينات المتشابِكة. ومع ذلك لا وجود للدوبا في بروتينات مادة البرنقيل اللاصِقة. فربما تتأكسَد مجموعات الثيول في الحمض الأميني سيستئين (أي مجموعات RSH) إلى ثنائي الكبريتيد وتُسهِم في تشابُك بروتيني مُؤكسد لتُكوِّن مادة البرنقيل اللاصقة، على الرغم من أنَّنا ما زلنا غير مُتأكِّدين من هذا. ويعتمِد تصفيف الشَّعْر على هذا النوع فقط من تكوين ثُنائي الكبريتيد لربط خصلات الشعر معًا وتثبيتها على شكلٍ مُعيَّن. ويبدو أن المادة الإسمنتية للبرنقيل تتكوَّن من نحو ٩٠٪ من البروتين على عكس مادة بلح البحر اللاصقة التي تتكوَّن من ٩٩٪ بروتين، على الأقل. أما باقي المادة الإسمنتية للبرنقيل فتتكوَّن من ٥٪ مادة غير عُضوية، بالإضافة إلى احتوائها على كميات صغيرة من الكربوهيدرات والليبيدات.

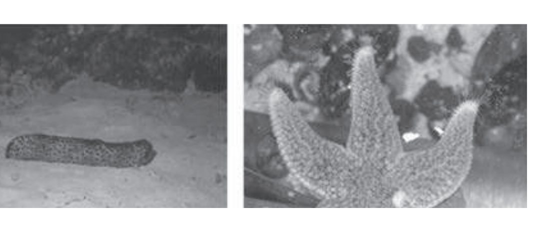
وتُشير بعض النتائج الحديثة المثيرة للاهتمام إلى وجود تَشابُهٍ غير مُتوقَّع بين العمليات الكيميائية المسئولة عن تصلُّب المادة الإسمنتية للبرنقيل وتجلُّط الدم لدى البشر.

شكل ١٣-٨: محار البرنقيل على صخرة (يسارًا) وصورة تحت الماء لديدان أنبوبية على صخرة أيضًا (يمينًا).

الديدان الأنبوبية: تُمارِس الدودة الأنبوبية بسيطةُ التكوين عمليات هندسية مُبهِرة للغاية على المواد. في شكل ١٣-٨، يُمكنكِ رُؤية الأنابيب التي صنعَتْها الديدان المتعدِّدة الأشواك أو ديدان شجرة عيد الميلاد. كان اليوم الذي التقطتُ فيه هذه الصورة تحت الماء مُظلِمًا وكثيرَ الضباب، ولكن ربما ما زال بإمكانك رؤية الأنابيب ورءوس الديدان الحمراء الداكنة في يسار الإطار، وهي تُشبِهُ تمامًا شجرة عيد الميلاد. ويُمكنك العثور على مِثل هذه الأنابيب الدودية في جميع أنحاء الشواطئ الصخرية في جنوب كاليفورنيا. تصنع هذه الديدان غِراءً، ولكن بكميَّات قليلة. وبينما تصنع هذا الغِراء تجمع أيضًا حبَّات الرمال، وأجزاء من الأصداف المكسورة، وموادَّ صُلبة أخرى من المناطق المحيطة بها. بعد ذلك، تخلط غِرائها العضوي بهذه الجُسيمات الصغيرة غير العضوية لتصنع مادَّةً مُركَّبة حقيقية. يا له من استخدام فعَّالٍ للغاية للمواد! وبالنسبة لخواصِّ هذا الغِراء، فلدَينا بعض الأفكار القليلة عنها. فهذا الغِراء يعتمد في تكوينه على البروتين ويحتوي على بعض الدوبا. وتميل بروتينات الغِراء هذه أن تكون أنيونية (أي ذات شُحنة سالبة)، وربما تخلط الديدان بروتينها الأنيوني في الموجود في الغِراء مع كاتيونات مثل أيون الماغنسيوم Mg^{2+} وأيون الكالسيوم Ca^{2+} من أجل تكثيف البروتينات وتكوين المادة النهائية.

البطلينوس: يُمكنكِ أن تُشاهِدي في شكل ١٣-٩ البطلينوس، الذي يَشيع وجُوده على مُعظم الشواطئ الصخرية. فالبطلينوس يَستخدِم كُلًّا من الغِراء وجُزء ماصٍّ كبير للالتِصاق على الأسطح في منطقة المدِّ والجَزْر. وعند المدِّ المنخفِض، عندما تَنحسِر المياه عن هذه الأسماك القشرية تميل إلى البقاء في مكانها والاعتماد على مادتها اللاصقة في الالتصاق بالأسطح. وعند ارتفاع المدِّ تُصبح هذه الحيوانات تحت الماء وتتحرَّك بحثًا عن الغذاء. فهي تَستخدِم الجزء الماصَّ الكبير لدَيها إما لتبقى في مكانها أو تتحرَّر وتتحرك. لا يُوجَد وصفٌ دقيق لتكوين غِرائها، ولكنَّنا نعرِف أنه يُوجَد بروتين في هذه المادة اللاصقة، ويُوجَد بالإضافة إلى ذلك حوالي ٥٠٪ مكون غير عضوي.




شكل ١٣-٩: بطلينوس على صخرة (يسارًا). خيار البحر تحت الماء (في المنتصَف) والجُزء السُّفلي من نجمة البحر يظهر من خلال لَوحٍ زُجاجي (يمينًا).

خيار البحر: ربما لن تُشاهِدي الكثير من خيار البحر في بِرَك المدِّ والجزْر، لكن إن ذَهبتِ للغَوص في الأماكن الصحيحة فستجِدين الكثير منها (شكل ١٣-٩). فتَمتلِك حيوانات خيار البحر هذه آلية دفاعية فريدة من نوعها. فعندما تتعرَّض للتهديد من أحد المفترِسات، تُخرِج حيوانات خيار البحر غِراءً شديد الالتِصاق ويَجمُد بسرعة حتى يُعيق المفترِس الذي يُطارده. وبينما يُحاول المفترِس التخلُّص من هذه الفوضى، يهرب خيار البحر إلى برِّ الأمان. وهنا أيضًا لا تُوجَد لدينا تفاصيل كثيرة عن أسلوب عمل هذا اللاصِق الحيوي، ولكنَّنا نعرِف أن هذا الغِراء يحتوي في تكوينه على حوالي ٦٠٪ من البروتين ونحو ٤٠٪ من مُتعدِّد السكاريد.

نجوم البحر: عندما تنظُرين حولك في بِركة المد، لا بُدَّ لكِ من مُشاهَدة الكثير من نجوم البحر. افحصيها عن قُرب، أو يُمكنك النظر إلى شكل ١٣-٩، حيث نُشاهد فيه نجمة

بحر عبر لَوحٍ من الزُّجاج ونرى فيه الجُزء السُّفلي من هذا الحيوان. شاهدي كل هذه المَحالِق الصغيرة (أي الأقدام الصغيرة) التي تستخدِمها نجمة البحر في التحرُّك. تُوجَد مادَّة لاصِقة في طرف كلٍّ من هذه المحالِق. وتتحرَّك نجمة البحر عن طريق مَدِّ بعضٍ من هذه المحالق وجعلها تَلتصِق بالأرض وتسحَب باقي جسمها معها، ثم تُحرِّر المحالق وتُكرِّر هذه العملية عدَّةَ مرَّات. وإن انتظرتِ بعض الوقت عند بركة المدِّ والجزْر ستتمكَّنين من رؤية نجمة بحر وهي تأكل واحدة من بلح البحر. إنه مشهد رائع للغاية. فتلفُّ نجمة البحر نفسها حول بلح البحر كُليًّا، وتلصق نفسها بصَدَفَته باستخدام المحالق، ثم تَفتح المحارة حتى تتمكَّن من الوصول إلى الوجبة الموجودة في داخلها. وثَمَّة سؤالٌ مُهم: ما نوع الغِراء الذي تَستخدِمه نجمة البحر في الالتصاق؟ وثَمَّة سؤالٌ آخَر: كيف تَفصِل نفسها عن السطح؟ عند هذه النقطة كلُّ ما نستطيع قوله في الواقع حول هذا إن مادتها اللاصقة تَحتوي على بروتينات، مُتعدِّد السكاريد وليبيدات، وأن محتواه من المادة غير العضوية يُمثل حوالي ٥٠٪ من المادة الكلية.

يُمكنكِ رؤية أننا حتى الآن استطعنا الكشْف عن بعض الكيمياء المثيرة للاهتمام لتفسير طريقة صُنع الحيوانات البحرية موادها اللاصقة. لكن ما نَعرِفه عن هذا أقلُّ بكثيرٍ مِمَّا نجهَلُه. فثَمَّة الكثير من الفُرَص في انتِظار الباحثين الجُدُد، مِثلك، للانضمام إلى هذا المجال. هل تُريدين ابتكار مشروعٍ بَحثيٍّ جديد؟ ما عليكِ إلا النظر حولك في بركة المد. فيُمكنُك العثور بالتأكيد على بعض الحيوانات التي تصنع موادَّ ذات خصائص مُثيرة للاهتمام. وأنا مُتأكِّد من أن الكيمياء المستخدَمة في مُعظمِها ما زالت غير معروفة.

(٤) استخراج الغِراء من بلح البحر

الآن، بعدما ذهبتِ إلى الشاطئ وحاولتِ الحصول على بعضٍ من هذه المخلوقات البحرية من فوق الصخور، على الأرجَح شعرتِ بانبهار شديد. لكِ أن تتخيَّلي بسهولةٍ أن ثَمَّة الكثير من الأشياء الرائعة التي يُمكِن فِعْلها بهذا الغِراء؛ مثل صُنع مواد لاصقة جِراحية أو مواد لاصِقة للأسنان. لكن لا يُمكنُك فعل هذا إلا إذا حصلتِ على كمٍّ كبير من هذه المادة. ولديَّ أخبار لكِ أيضًا: هذا ليس سهلًا. تذكَّري غِراء بلح البحر في شكل ١٣-٢. فهذه الألواح اللاصقة صغيرة للغاية ولا يُمكنُك الحصول على أي غِراء مُفيد من هذه الألواح لأنها مُعالجة بالفعل. فإذا أردتِ استخراج غراء بلح البحر، فعليكِ الحصول على البروتينات من

داخل الحيوان قبْل أن يُفرِزها على الصخرة. لقد فعلْنا هذا في مُختبرنا مرَّات عديدة صعبٌ حصرُها. والسبب في أنه تحتَّمَ علينا استخراج البروتين عدَّةَ مرَّات هو أنَّنا نحصل على كميَّات ضئيلة للغاية من البروتين اللاصِق في كلِّ مرة. ربما قد نحصُل على ٢٠ ملِّيجرامًا، على الأكثر، في كل مرة. فللحصول على جرامٍ واحدٍ من بروتين المادة اللاصِقة لبلح البحر، ربما تحتاجين إلى البدْءِ بالحصول على نحو ١٠ آلاف من بلح البحر! ومع كثافة العمل المطلوب ربما يَستغرِق الشخص الواحد شهرَين كامِلَين في المختبر لاستخراج هذا الجرام الواحد من الغراء. ومن أجل التطبيقات الفعلية سنكون بحاجةٍ إلى كيلوجرامات من هذا الغراء، إن لم يكن أطنانًا. لا، فاستخراج المادة الحقيقية ليس عمليًّا على الإطلاق. فعلَيْنا التحلِّي بالذكاء والبحث عن طُرقٍ أُخرى للحصول على اللاصِقات الحيوية.

وتُقدِّم التكنولوجيا الحيوية والهندسة الوراثية أحدَ السُّبُل الممكنة. فيُمكننا استخدام الهندسة الوراثية في الحصول على بكتريا، مثل الإشيريكية القولونية الشائعة حتى تُنتِج البروتينات التي تَملكها في العادة. في هذه الحالة يُمكننا إجبار البكتريا لتبدأ في إفراز البروتينات اللاصقة لبلح البحر أو البرنقيل. هذا الأسلوب يَحمِل قدرًا من الأمل للمستقبَل، وكثير من الناس ينظرون إليه عن قُرب. ربما تكونين قد سمعتِ عن حالة الشركة التي استولدت ماعِزًا باستخدام الهندسة الوراثية من أجل أن يُنتِج خيوط العنكبوت الحريرية، وهي مادة حيوية أُخرى مُثيرة للاهتمام تعتمِد على البروتينات. أنتج الماعِزُ بروتينات هذه الخيوط الحريرية في ألبانها وبكمياتٍ معقولة. لكن أحد مُشكلات هذه الطريقة كانت ظهور أن الماعِز يَفتقِر لنظام الغزْل الموجود لدى العناكب؛ ومن ثمَّ في حين تستطيع الماعز إنتاج البروتينات، فإن المعالَجة النهائية لم تكن موجودة، وبروتين الحرير هذا المصنوع باستخدام الهندسة الوراثية لا يَمتلِك على الإطلاق الخصائص نفسها لخُيوط العناكب الحريرية الحقيقية. وهذه الشركة أفلست.

تقدَّمت الكيمياء التَّخليقية بِخُطًى واسِعة في العقود الأخيرة خاصَّةً فيما يتعلَّق بالقُدرة على تصنيع الببتيدات وحتى البروتينات الصغيرة. إلا أنه في حالة بروتينات المواد اللاصقة البحرية، لا يكون التخليق الكامل أمرًا عمليًّا؛ فبعض البروتينات اللاصقة لها أوزان جُزيئية تصِل لأكثر من ١٠٠ ألف وحدة كتلة، والذي يتعذَّر الوصول إليه حاليًّا بالنسبة للبروتينات المخلَّقة. فحتى عند تخليق بروتينات صغيرة، لا يُمكن الحصول إلا على كمياتٍ ضئيلة للغاية وبتكلفةٍ كبيرة.

وعلى العكس من ذلك، فإن البوليمرات المخلَّقة يُمكِن صُنعها على نطاقٍ واسعٍ وبتكلفةٍ ضئيلة للغاية. فكِّري في كيف تَنتشِر البوليمرات الضخمة (أي «اللدائن») في كل مكان من حولك. فالقلَم الموجود في يدِك الآن، وغلاف المفكرة الموجودة أمامك، والمقعد الذي تجلسين عليه، كلها مصنوعة على الأرجح من البوليمرات. وفيما يتعلَّق باللاصقات الحيوية البحرية؛ فنحن نُريد الحصول على خصائص المادة المبهِرة التي تصنعها هذه المخلوقات في غِرائها. ونُريد أيضًا الوصول إلى هذه المواد بالطُّرق نفسها التي نحصُل بها على البوليمرات الضخمة أو اللدائن. ولهذا، ثَمَّةَ تَوجُّه مُثير للاهتمام هو أن نأخُذ بعض التفاعُلات الكيميائية من بروتين المادة اللاصِقة لبلَح البحر، على سبيل المثال، وندمجه في بوليمر ضخم. وتعمل كثير من المختبرات على استكشاف هذا التوجُّه البحثي بما فيها مُختبرنا. دعينا نستكشف معًا هذه العملية الفكرية التي نتحدَّث عنها هنا.

لنبدأ بالبروتين اللاصق لبلح البحر. نجِد أن له وزنًا جُزيئيًّا ضخمًا ربما يصِل إلى ١٠٠ ألف وحدة كتلة. فنجِد فيه الأحماض الأمينية القياسية العشرين بالإضافة إلى الدوبا، والتي تُمثِّل ٢١ وحدة مونومرية مُختلفة. هذا مُعقَّد للغاية. وربما حتى نحصل على مادة لاصقة جيدة كل ما نحتاج إليه فعليًّا هو عمود فقري طويل للبوليمر، ومجموعة تفاعُلية نشِطة بين الحين والآخر تُحاكي الدوبا. يظهر هذا المفهوم الاختزالي في شكل ١٣-١٠، الذي نُفكِّر فيه في بروتين دوبا مُعقَّد ثُمَّ نُبسِّطه بعد ذلك لأي عمود فقري قديم للبوليمر باستخدام مجموعات تُشبِهُ الدوبا، من أجل الإبقاء على كيمياء التشابُك التي نعرف أنها مُهمَّة.

وكمثالٍ على البوليمر البسيط، لنُلقِ نظرةً على البوليستيرين. هذا البوليمر على وجه الخصوص من السهل صُنعه على نطاقٍ واسع، فهو يحتوي على حلقات فينيل التي تُشبِهُ إلى حدٍّ ما في حجمها حلقات الدوبا، وهو نوع رخيص من البوليمرات وليس له في الواقع خصائص لاصِقة في حدِّ ذاته. بعد ذلك ندخل مجموعات الكاتيكول (أي، ١،٢-ثنائي هيدروكسي البنزين؛ شكلين ١٣-٤ و١٣-١٠) في البوليمر حتى يُحاكي الدوبا في البروتين. وفي حالة بروتينات بلح البحر اللاصقة، تختلف كمية الدوبا، لكن لنقُلْ إنها حوالي ١٠٪ من الدوبا ونحو ٩٠٪ من مونمرات الأحماض الأمينية الأخرى. أحد أشكال المحاكاة التركيبية لبروتينات بلح البحر اللاصقة يظهر في شكل ١٣-١١. فَكِّري في بوليمر مثل بوليستيرين عادي مع مجموعة كاتيكول نشِطة تتدلَّى من سلسلةٍ بين الحِين والآخر بترتيبٍ عشوائي. ربما تُوجَد تسعة مونمرات من الستيرين في صفٍّ واحد، ثُمَّ مونمر مع

الكاتيكول النشِط، ثم تِسعة مونمرات ستيرين أُخرى، ثُمَّ كاتيكول، وهكذا. ونحن نصنع الكثير من بوليمرات المحاكاة الحيوية المختلفة، ولكن نظام البوليستيرين هذا يعمل على توضيح عملية التفكير التي تحدَّثنا عنها بمِثالٍ بسيط نسبيًّا.

شكل ١٣-١٠: بروتين لاصِق يحتوي على الدوبا مُختزل لأي عمود فقري للبوليمر مع مجموعات كاتيكول مُتدلِّية من أجل مُحاكاة الدوبا.

شكل ١٣-١١: بوليمرات مُحاكاة حيوية تعتمِد على البوليستيرين ومصنوعة على غرار بروتينات بلح البحر اللاصِقة. على اليسار نجِد التركيب الكيميائي للستيرين و٣،٤-ثنائي هيدروكسي السيترين بوليمير إسهامي. وعلى اليمين نرى رسم تخطيطي يُوضِّح أن مجموعات كاتيكول (أو ٣،٤-ثنائي هيدروكسي الستيرين) قد اندمجت عشوائيًّا في جميع أجزاء سلسلة البوليمر.

ويُمكنكِ الآن التساؤل: «حسنًا، رائع، لكن ماذا يفعل هذا البوليمر المذهِل؟» حسنًا، إنَّ أول شيء جيِّد في نظام البوليمر الجديد هذا أننا نستطيع تنفيذه على نطاق واسع

— عدة جرامات أو حتى كيلوجرامات في المرة الواحدة وبقليلٍ من الجهد. والأهم من ذلك، أن البوليمر يَلتصِق جيدًا. في الواقع على نحوٍ جيد للغاية. وتمامًا مثل مادة بلح البحر اللاصقة المستخرَجة من هذه الحيوانات مُباشرةً، يُمكِننا إجراء عملية تَشابُكٍ بين هذه البوليمرات. فالحديد الثلاثي يعمل جيدًا وكذلك بعض عوامل الأكسدة القوية مثل بريودات الصوديوم $NaIO_4$. والالتِصاق الجماعي يكون في قوة غِراء السيانو أكريلات «الفائق» الذي ربما تَكونين قد استخدمْتِهِ في المنزل. وهذه هي أكبر قوة التِصاق قد يصِل إليها أي غراء. حتى إن قوة التِصاق صور المحاكاة المصنَّعة تكون أكبر بقليلٍ من قوة التِصاق غِراء بلح البحر الحيوي، الذي صُنعتْ على غِراره. وهذه البوليمرات الجديدة يُمكنها أيضًا الالتصاق بقوَّةٍ تحت الماء.

إذن فإن هذا المِثال يُوضِّح لنا كيف يُمكننا استكشاف المواد المصنوعة في الطبيعة، وتوصيف تركيبتها الكيميائية، ثم نَستخدِم هذه المعرفة بعد ذلك في تصميم موادَّ جديدة ذات خصائص مُثيرة للاهتمام. والآن ماذا بعد ذلك؟ لنِحاولِ الآن تطوير تطبيقات لهذه المواد الجديدة. وهذا ينقلنا إلى الجُزء التالي.

(٥) تطبيقات اللاصقات الحيوية البحرية

حسنًا، والآن لنقُل أنكِ سبرتِ أغوار المحيط. فقد أصبحتِ تعرفين الآن الطريقة التي يَلتصِق بها مخلوقك البحري المفضَّل بالصخور، كما أصبحتْ لديكِ القدرة أيضًا على إنتاج هذه المادة على نطاقٍ واسع. فماذا الآن؟

في كل مرة أذهب لطبيب أسناني لإجراء الفحص الدوري، يسألني: «كيف حال هذا الغِراء معك؟ هيا لنُسرِع؛ فالوقت يُداهِمنا!» إنه بحاجةٍ لمادة تثبيت جيدة للأسنان. شيء يَلتصِق بأسنانك الرطبة بقوَّة ويبقى معك لسنوات، دون التسبُّب في أي مشكلات. بدلًا من ذلك، كان عنده مادة لاصقة تأثيرها ليس بالقوة الكافية. هذه المادة اللاصِقة لا تَلتصِق بالأسنان الرطبة؛ فعليك تجفيفها جيدًا قبل وضعها. وحتى عندَها فإن المواد اللاصقة الموجودة حاليًّا لا تَلتصِق جيدًا. إنها تتشقَّق، وتتفتَّت وتسمح بحدوث التسوُّس، وعادةً لا تدوم فترةً تَقترِب من تلك التي نُريدها. نحن نحتاج بالتأكيد لشيء أفضل؛ مادة لاصقة قوية بالفعل، يُمكنها الالتصاق بالأسطُح الرطبة. فكِّري في البرنقيل الذي رأيناه على الشاطئ. إنها تُلصق أنفسها بالأسطح الرطبة طوال الوقت، وبقوة بالِغة. وباستخدام مواد مثل مادة البرنقيل اللاصقة أو المادة اللاصقة التي يُفرِزها بلح البحر، ربما نتمكَّن

من تحويل خواصِّ المواد البحرية الحيوية إلى تطبيقاتٍ طبية حيوية. ويُمكِن أن تكون النتيجة صُنع مادة لاصقة جديدة للأسنان. وبالِمثل، ثَمَّة حاجة لمواد لاصقة جيدة للعظام من أجل ملء الفراغات في العمليات الجراحية، وتثبيت الأجزاء المعدنية المزروعة في العَظْم، وإصلاح الأنواع المختلفة من الإصابات في الهيكل العظمي.

لعلَّ الهدف الأكثر إثارة للاهتمام والأصعب في تطبيقه على اللاصقات البحرية الحيوية، هو صُنع الغِراء الجراحي؛ ففي كلِّ عام تُجرى ٢٣٠ مليون عملية جراحية باضعة كُبرى في جميع أنحاء العالم. كل عملية من هذه العمليات تقريبًا تتطلَّب استخدام الغُرَز أو الدبابيس. هذه التركيبات الجراحية النموذجية ضارة في حدِّ ذاتها، ويُمكن أن تُسبِّب التلوُّث وتُؤخِّر الشفاء، مع وجود الحاجة إلى عمل ثقوبٍ إضافية في الأنسجة السليمة المحيطة بالمكان المصاب. ولهذا سيكون من الأفضل بكثيرٍ لصْق الأنسجة الداخلية ببساطة أو الجلد مع بعضه. قد تَسمح المواد اللاصِقة الجراحية أيضًا بإصلاح الأنسجة الرَّقيقة، مِثل الموجودة داخل الأمعاء، والتي لا يُمكِن خِياطتها. فربما نرغب في استخدام مادَّة لاصِقة مُؤقَّتة تذوب مع مرور الوقت، بعد اكتمال الشفاء؛ أو ربما تُفضِّلين بقاء هذه المادة اللاصِقة على الدوام. هذا يعتمد على التطبيق المحدَّد المرجو منها. فبِصَرْف النظر عن هذا، قد يستفيد العالم بالفعل من وجود مادة لاصقة جراحية ممتازة.

حسنًا، لنفكرْ في المتطلَّبات الثلاثة الرئيسية التي نحتاج إلى وجودها في اللاصق الجراحي. أولًا: لا بُدَّ أن تكون لديه القدرة على عدم التحلُّل والتصلُّب في بيئة رطبة، وثانيًا: لا بُدَّ أن يُكوِّن روابط قوية، وثالثًا: لا بُدَّ ألا تكون مادته سامة. ومن السهل توافُر اثنين من هذه المعايير الثلاثة في أي مادة، لكن الصعب الجمع بين كل الثلاثة، في الواقع صعب للغاية؛ إذ لا توجد مادة معروفة تستوفي كل هذه المتطلبات الثلاثة. ولهذا توجهنا إلى البحث في البحار. فلتُفكِّري في مواد بلح البحر والبرنقيل اللاصقة، على سبيل المثال. فهي تلتصِق بالأسطُح الرطبة طوال الوقت. وقد رأيتِ هذا على الشاطئ. وقد اكتشفتِ بنفسِكِ مدى قوَّة هذه المواد حين جذبْت بضع محارات من بلح بحر من فوق الصخور ولم تستطيعي تحريك البرنقيل. وبعد قضاء الوقت على الشاطئ ربما تكونينَ قد مرَرْتِ على أحد مطاعم المأكولات البحرية القريبة لتناوُل بلح البحر على العشاء؛ ومن ثمَّ فإن هذه المواد ليست سامَّة. وهكذا نكون قد وجدْنا لاصقات بحرية تبدو كأفضل مواد مُرشَّحة لنصنَع منها لاصقات جراحية.

والآن نريد أن نضع أيدينا على بعض من هذه المواد لنَختبرها. وقد ناقشْنا في الجُزء السابق طُرقًا مُختلفة للحصول على كميات كبيرة من اللاصقات الحيوية البحرية من أجل

تطوير التطبيقات. وفي مُختبرنا، قرَّرْنا اتِّباع أسلوب البوليمر المخلَّق (انظري شكلَين ١٣-١٠ و١٣-١١). ويبدو أن الأمور تسير على ما يُرام. انظري شكل ١٣-١٢. فقد استخدمْنا هنا البوليمرات الجديدة لربط بعض الركائز الطبية ذات الصِّلة. ويُمكنكِ رؤية تجربة بدأنا فيها بجِلد خنزير، والذي يُمثل نموذجًا ممتازًا لجِلد الإنسان. قطعْنا الجِلد إلى شرائح وبينما كان لا يزال رطبًا وضعْنا عليه موادَّنا اللاصقة الجديدة البوليميرية. والتصَقَ كل هذا مع بعضه على نحوٍ جيد. وبالمِثل ينتابُنا الفضول بشأن تطبيقات هذه المواد في مجال طبِّ الأسنان وتقويم الأسنان. ويُوضِّح شكل ١٣-١٢ تثبيت هذه البوليمرات لسِنٍّ بقرةٍ بشريط من الألومنيوم.

وبينما نحن نتحدَّث في موضوع تطبيقات المواد الحيوية البحرية، ثمَّة بعض الأمور الإضافية التي تستحقُّ الذِّكر. أنتِ شابَّة، فربما تَمتلِكين سيارةً قديمة صدِئة. ألن يكون من الأفضل إن لم تتعرَّض سيارتُك للصدأ؟ بل الأفضل من ذلك إذا استطعْنا منع المعادن من الصدأ بوجهٍ عام. وربما نجِد حلَّ هذا أيضًا في البحار. خُذي قطعة لامعة من المعدن وضَعيها في الماء في أحد الشواطئ القريبة. عُودي إليها بعد بضعةِ أسابيع أو شهور وستَجِدين أن المعدن قد صَدِئَ. ستجدين أيضًا قِطعتك المعدنية مُغطَّاة بالبرنقيل وبلح البحر وما شابه. أزيحي المخلوقات الصغيرة، وستَجدين أنَّ المعدِن ما زال لامعًا من تحتها؛ ومن ثمَّ فإن اللاصقات الحيوية البحرية هذه قد تُمثِّل فئةً جديدة من طبقات الحماية المقاوِمة للصدأ.

ثمَّة تطبيق آخر لهذه المواد الحيوية الرائعة في مجال هندسة الأنسِجة. لنقُلْ إنكِ وجدتِ نفسكِ في حاجةٍ لاستبدال أحد الأعضاء — ربما كبد، أو كُلى، أو قلب. من أين يُمكنكِ الحصول على مثل هذا العضو؟ سيكون من الرائع إن استطعْنا صُنع العضو البديل لعُضوكِ في المختبَر. بوجهٍ عام، إذا كنتِ تُريدين تحويل خلايا إلى جسم ثُلاثي الأبعاد مثل القلب، وستحتاجين أيضًا إلى ركيزةٍ ثلاثية الأبعاد، عليها وبداخلها، يُمكنك ترسيب الخلايا عليها في البداية. بعد ذلك عليكِ بترْك الخلايا لتنموَ بعضها مع بعضٍ وتعمل في تناغُم حتى تُصبِح عضوًا. تذكَّري أن غِراء بلح البحر والبرنقيل مصنوع من مصفوفاتٍ مُتشابكة من البروتينات. قد تُمثِّل هذه المصفوفات بيئةً مِثالية لنموِّ الخلايا بداخِلها. ويستخدم بعض العمل في هذا المجال موادَّ لاصقةً بروتينية فِعلية مأخوذة من الحيوانات. هذا في حين تعتمد دراسات أخرى على مُقلَّدات بوليميرية مُخلَّقة. على أيِّ حال، فإن استحداث الأعضاء البديلة في المستقبل ربما تكون بداياته من داخل طيَّات البحار.





شكل ١٣-١٢: استخدام مُقلدات بوليمر مُخلَّق لمادة بلح البحر اللاصقة في تثبيت شريطين من جِلد الخنزير الرَّطب معًا (يسارًا) وسنٍّ بقرة إلى قطعة من الألومنيوم (يمينًا). ويُمكنك رؤية لاصق البوليمر بين شريطَي الجِلد بالإضافة إلى وجوده بين السنِّ والقطعة المعدِنية.

نأمل أن تكوني قد رأيتِ الآن وجود إمكانية كبيرة لتطوير كثير من التطبيقات التكنولوجية المثيرة للاهتمام مُستمدَّة من المخلوقات البحرية. سواء كُنَّا نُريد لاصقًا جِراحيًّا، أو موادَّ لاصِقة للعِظام أو الأسنان، أو طبقاتٍ خارجية مانِعة للصدأ، أو أساليب لاستحداث أعضاء بديلة، فنحن نبحث في كلِّ هذه المجالات؛ لذا فلتنضمِّي إلينا!

(٦) منع الالتِصاق: الأسطح المضادَّة للحشف

هل بأي حالٍ من الأحوال تملِكين قاربًا؟ لا، لم أعتقِد ذلك. لكن لنتظاهرْ بأنكِ تملِكين واحدًا. يا لها من رحلاتٍ بحرية مَسائية لطيفة في غروب الشمس! على أي حال، بخلاف حدوث تسريب، ما الشيء الوحيد الذي لا ترغبين في وجوده على قاربك؟ قد يكون قشرةً من البرنقيل، والديدان الأنبوبية البحرية، وبلح البحر، والأعشاب البحرية. يُسمَّى هذا الحشفَ البحري، ويعمل بالفعل على إبطاء سُرعة القوارب.

لنُفكِّرْ في الحشف البحري من منظورٍ عالمي. فثمَّة نحو ٥٠ ألف سفينة تجارية ضخمة تجوب البحار، بما في ذلك الناقِلات، سُفن الحاويات، وسفن البضائع. إذا كانت كل

هذه السفن مُغطَّاة بكائناتٍ بحرية مُلتصِقة بها، فستَستهلِك هذه السفن ٧٠ مليون طن إضافي من الوقود في كل عام. وهذا يُعادل كمية النفط الذي تستخدمه الولايات المتحدة في شهر تقريبًا! واستخدام هذا المِقدار الإضافي من الوقود من هياكل السُّفن الملوَّثة قد يُسهِم في انبِعاث نحو ٢٠٠ مليون طن من ثاني أكسيد الكربون في الهواء كل عام. وعليه، إذا استطعنا حلَّ مشكلة هذا الحشف، سيكون لنا أثر كبير في الحدِّ من تغيُّر المناخ.

ألقِ نظرةً على هيكل أيِّ سفينة ضخمة. لاحِظي كيف أنها عادةً ما تكون مَطليَّةً باللَّون الأحمر في الجُزء السُّفلي منها عند منسوب المياه وتحته هذا الطِّلاء مُضادٌّ للحشف؛ فهو يَمنع البرنقيل، والأعشاب البحرية وما شابَهَ من الالتصاق بالسفن. وسبب كون الطلاء باللَّون الأحمر هو احتوائه على أكسيد النُّحاس بنسبة ٥٠٪ من وزنه. كان من المعتاد استخدام مُركَّبات ألكيل القصدير مثل ثُلاثي بوتيل القصدير TBT بوصفه مُكونًا رئيسيًّا مُضادًّا للحشف، لكن النُّحاس يُهيمِن حاليًّا لأنه أقلُّ سُمِّيَّةً بعض الشيء. تُستخدَم كلٌّ من صِيغتَي أيون النحاس Cu^{+} وCu^{2+} في أنواع الطِّلاء الحالية. وتُصدِر هياكل السفن المَطلية أيونات النحاس (Cu^{+} أو Cu^{2+}) في الماء. أما السفن الأضخم حجمًا فيُمكِن لها إضافة نحو كيلوجرام من النُّحاس إلى البحر كل يوم. عندما يكون البرنقيل وما شابَهَ في طَورِ اليَرَقات، لا يُمكنها تحمُّل تركيزاتِ النحاس العالية وتموت. ربما تَكونينَ قد خمَّنتِ، فالبرنقيل النافِق لا يُلصِق نفسه بالسُّفن. ويعني هذا كله أن تِقنيتنا الحالية لمنع الحشف البحري هي ببساطة قتل الكائنات الموجودة في الماء. بالتأكيد، هي تقنية ناجِحة. إلا أن هذا الأسلوب لمنع الحشف البحري يُمثل كارثة من منظورٍ بيئي. فيُمكنك أخذُ عيِّنة من مياه أي مَيناء، وأحضريها معكِ إلى المختبر، وستجدين فيها مُستوياتٍ مُرتفِعةً من النحاس والقصدير.

إذن، كيف يُمكننا منع الحشف البحري بحيث نُقلِّل من تلوُّث الهواء عن طريق تقليل الوقود الذي تَستخدِمه السفن، لكن دون الحاجة إلى إلقاء سُمومٍ داخل الماء؟ يمكنك التفكير فتتساءلين: «حسنًا، لِمَ لا نُغطِّي هيكل السفينة بمادَّة التيفلون (مُتعدِّد رباعي فلورو الإيثلين) لأنه لا يُمكن لأيِّ شيءٍ الالتصاق بها؟» حسنًا، انظري إلى شكل ١٣-٢، حيث يُوضِّح بلح البحر وهو يلتصِق بالتيفلون. كذلك يستطيع البرنقيل الالتصاق بالتيفلون، أيضًا. ولذلك، مع الأسف، فإن حلَّ هذه المشكلة ليس بمِثل هذه السهولة.

في الوقت الحالي لا تُوجَد في الواقع أي طلاءات جيدة مانِعة للحشف، أو طبقات خارجية أو أسطح يُمكنها طرْد الكائنات البحرية دون إطلاق السموم في المياه المحيطة.

تعمل العديد من المختبرات على التوصُّل إلى أساليب مُختلفة، يبدو كثيرٌ منها واعدًا. تُفضِّل بعض الكائنات البحرية ربط أنفسها بالأسطح الكاتيونية (أي مُوجبة الشحنة) بينما تُفضِّل كائنات أخرى الأسطح الأنيونية (أي سالبة الشحنة). لذلك يُمكننا صُنع أسطح تكون كايتونية وأنيونية في الوقت نفسه «مُزدوجة الأيونية» لإرباك الكائنات. وبالمِثل يمكننا صُنع أسطح كارِهة للماء (أو زيتية) وأليفة للماء (أو قابل للتعرُّض للبلَل) من أجل إرباك الكائنات التي ربما تُحبُّ خاصية أحد هذه الأسطح دون الآخر. كما يبدو أن الأسطح الناعِمة أو المطاطية تمنع الالتصاق البسيط الموجود في الأسطح الصُّلبة. وثمَّة أسلوب آخر يتمثَّل في شحْن الأسطح بنبضات كهربائية؛ ومن ثمَّ تنفِرُ منها المخلوقات اللاصِقة. وثمَّة مُحاولة أخرى لمقاومة الحشف وتتمثَّل ببساطة في جعل الأسطح ذات مذاقٍ سيِّئ للمخلوقات. فعلينا تغطية السطح بِجُزيء مُنفِّر مثل الكابسيسين، وهو المركَّب الذي يجعل الفلفل حريف بشدَّة، ويُمكننا بذلك تخفيض رغبة هذه الكائنات الحاشفة في الالتصاق بقاربك.

أحد الأساليب المضادة للحشف المفضَّلة لدي، والذي يتَّبِعه مُختبرنا، هو استكمال دراسات التوصيف المذكورة آنِفًا. فإذا استطعنا أولًا فهم الطريقة التي تلتصِق بها هذه الكائنات، يُمكننا عندها اختراع أسطُحٍ لا تسمح بحدوث مثل هذه التفاعُلات التي تؤدِّي للالتصاق. على سبيل المثال، فلتنظُري إلى التركيب الكيميائي لكلٍّ من الحديد والدوبا الذي اكتشَفْناه (شكلين ١٣-٥ و١٣-٧). فهذه التفاعُلات التي تحدُث بين المعدن والبروتين تبدو أنها أساسية لبلح البحر لعمل غِرائه. لذلك، ما نُحاول فعله الآن هو تعطيل هذه العملية. فإذا تمكنَّا من إيقاف تكوين هذا الغِراء، ستفقِد الحيوانات قُدرتها على الالتصاق بالسفن. وصُنع طبقات خارجية جديدة مُضادة للحشف سيكون أمرًا مُثيرًا للاهتمام، ناهيكِ عمَّا يكون لهذا من أثرٍ إيجابي بالِغ على البيئة.

(٧) مستقبلك في البحر

وهكذا تكونين قد حصلتِ على جولةٍ مائية ومالحة في الكيمياء عند الشاطئ! فيُوجَد الكثير من الأمور التي في انتظار أن تُكتشف في عالم البحار؛ لذلك أشجعك على أن تنضمِّي إلينا ونحن نكشف أسرار المواد الموجودة في الطبيعة!

اعتني بنفسك.

جون

قراءات إضافية

Broad, W. J. Mapping the sea and its mysteries, *New York Times*, January 13, 2006, pp. D1 and D4.

Forbes, P. *The Gecko's Foot: Bio-inspiration: Engineering New Materials from Nature*, W. W. Norton and Company Publishers, New York, 2005.

Robbins, J. Second nature: More and more, innovative scientists are turning to the natural world for inspiration … and design solutions. *Smithsonian* 2002, *33*, 78–84.

Smith, A. M.; Callow, J. A. (eds.) *Biological Adhesives*, Springer-Verlag Publishers, Berlin, 2006.

مقالات فنية متخصصة

(أ) محاكاة بوليمر مخلق لمادة بلح البحر اللاصقة

Westwood, G.; Horton, T. N.; Wilker, J. J. Simplified polymer mimics of cross-linking adhesive proteins. *Macromolecules* 2007, *40*, 3960–3964.

(ب) توصيف مادة بلح البحر اللاصقة

Sever, M. J.; Weisser, J. T.; Monahan, J.; Srinivasan, S.; Wilker, J. J. Metal-mediated cross-linking in the generation of a marine mussel adhesive. *Angewandte Chemie International Edition* 2004, *43*, 447–450.

الفصل الرابع عشر

ميزة صِغر الحجم: تكنولوجيا النانو

مايكل جيه سيلور
جامعة كاليفورنيا، سان دييجو

مايكل جيه سيلور هو أستاذ للكيمياء والكيمياء الحيوية وباحث في أعمال ليزلي أورجل في جامعة كاليفورنيا، سان دييجو. ويتقلَّد مناصب بالانتساب في أقسام الهندسة الحيوية وهندسة النانو في جامعة كاليفورنيا. حصل على درجة البكالوريوس في الكيمياء من كلية هارفي مود ودرجة الدكتوراه في الكيمياء من جامعة نورث وسترن. التحقَ بالكلية في جامعة كاليفورنيا في عام ١٩٩٠، بعد عمله في عدة مناصب وحصوله على درجة الدكتوراه في ستانفورد ومعهد كاليفورنيا للتكنولوجيا. والأستاذ سيلور هو خبير في المواد النانوية، مع التركيز على الأنظمة الفوتونية المرتكِزة على السليكون. أما المشروعات الحالية في مُختبَر أبحاثه في جامعة كاليفورنيا فمُوجَّهة للمشكلات الموجودة في مجال تشخيص الأمراض وعلاجها المعتمِد على الجُزيئات المتناهية الصغر، والمستشعرات الحيوية البصرية، وأجهزة الكشف عن السموم، والملوِّثات، والعوامل الحيوية لنشوب الحروب، وحصاد الطاقة وتخزينها، ونُظم الموائع الجزيئية.

عزيزتي أنجيلا

وعدتُكِ بإرسال بعض الأفكار بشأن كيمياء المواد النانوية. استغرقتُ بعض الوقت في ترتيب أفكاري، لكني أخيرًا أشعر أني مُستعد تمامًا لإعطائك جولة في هذا المجال؛ لذا هيا بنا.

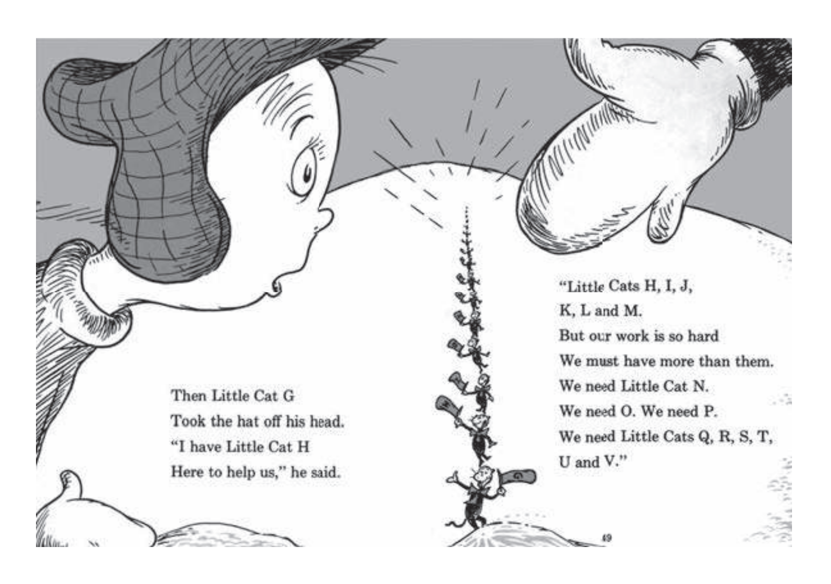
اقتُرِحت تكنولوجيا النانو لأول مرة بوصفها تخصُّصًا علميًّا جادًّا في أواخر خمسينيات القرن العشرين؛ فقد أعطى عالم الفيزياء ريتشارد فاينمان بمعهد كاليفورنيا للتكنولوجيا محاضَرة في أحد اجتماعات الجمعية الفيزيائية الأمريكية بعنوان «ثمَّة مجالٌ واسع في القاع». في هذا الخطاب دعا فاينمان الناس إلى دخول ما أطلق عليه اسم مجال جديد من العلم؛ علم الأشياء المتناهية الصغر. ما الذي جعله يفكر في هذا الاتجاه؟ حسنًا، في هذا الوقت، كان علماء الأحياء قد بدءوا في اكتشاف الآلية المعقَّدة للكائنات الحية المِجهرية مثل البكتريا؛ فقد استطعنا باستخدام المِجهَر الإلكتروني وغيره من الأدوات الحديثة الصُّنع في هذا الوقت رؤية التكوين الآلي المعقَّد لهذه المخلوقات والعمليات التي تَستخدِمها في استشعار البيئة المحيطة بها، وفي التحرُّك، وفي صُنع الوقود الكيميائي. وفي الوقت نفسه، كان الناس يُطوِّرون طُرقًا بدائية لصُنع أجهزة مُتناهية الصِّغَر — مثل دوائر إلكترونية بدائية من أجل صناعة الإلكترونيات الدقيقة. تمثَّلتْ حُجَّة فاينمان المنطقية في أنها مسألة وقت فقط حتى نستطيع تصميم أدوات مُتقدِّمة تُنافِس الأدوات التي تستخدمها الطبيعة في بناء آلياتها المِجهرية.

(١) ميزة الحجم الصغير

إحدى صُوري المفضَّلة من هذا العصر تُوجد في كتاب من تأليف الدكتور سوس بعنوان: «عودة القط ذي القُبَّعة!» الذي نُشر قبل عام من المحاضرة الشهيرة التي ألقاها فاينمان. ويشتمل كتاب «عودة القط ذي القُبَّعة!» على مجموعة من القطط الصغيرة الحجم التي تخرج من داخل قُبَّعة القط ذي القبعة. وشكل ١٤-١ هو صورة مأخوذة من الكتاب. فيَخلع القط ذو القُبَّعة قُبَّعته ليخرُج منها قطٌّ في نصف حجمِه واقف على رأسه. ثم يَخلع هذا القط الذي أُطلق عليه «القط A» والذي في نصف حجم القط الكبير قُبَّعته ليَخرُج منها «القط B» وهو في نصف حجم «القط A»، وهكذا حتى نهاية حروف الهجاء الإنجليزية. ولكِ أن تتخيَّلي صِغَر حجم «القط Z»، وهو القط الأخير في حروف الأبجدية.

هل تعرفين أن اسم الدكتور سوس الحقيقي كان تيودور جيزل وأن مكتبة جامعتنا قد سُمِّيت باسمه؟ وخارج المكتبة بالضبط يُوجَد تمثال من البرونز له مع القطِّ ذي القُبَّعة الذي يَقِف خلفه مُباشرةً ينظر من ورائه. لقد قِستُ طول هذا القط ووجدته يبلغ ٥ أقدام و٨ بوصات (١٫٧ مترًا). لذا دعينا نَفترِض أن ارتفاع التمثال هو نفسه طول القط ذي

القبعة الحقيقي. وإذا فرَضْنا أن كل قطٍّ يخرج يَبلُغ طوله نِصف طول السابق عليه، يُمكنُك حساب أن «القط Z» سيَبلُغ طوله ١٫٧ مترًا × $(١ / ٢)^{٢٦}$ = ٢٫٥ × $١٠^{-٨}$ متر أو ٢٥ نانو متر. وهذا يُساوي ٢٠٠٠ مرة أصغر من سُمك شعرة مِن شَعرِك.



شكل ١٤-١: صورة من كتاب الدكتور سوس «عودة القط ذي القبَّعة!» (المصدر: كتب المبتدئين، توزيع راندوم هاوس، نيويورك، ١٩٥٨.)

ربما تتصوَّرين أنَّ قطط سوس الأصغر حجمًا ليست مُميَّزة — فأذرُعها الصغيرة وأرجلها القصيرة ستجعلها أبطأ وأضعف من القطط الأكبر حجمًا. ولكن كما يتَّضح من أحداث القصة، نجد أن هذه القطط الصغيرة لديها قُدرات لا تَملِكها القطط الكبيرة. فقد أتتْ لتُساعد الأطفال في القصة في تنظيف بُقعة وردية اللون تُغطِّي الجليد في الفناء الخلفي. فالقطط الصغيرة يُمكنها الدخول في أماكن لا تستطيع القطط الكبيرة الوصول إليها، ولكن الأهم من ذلك أنها تمتلِك مادة لا تُوجَد في عالم القطط الكبيرة:

والآن لا تسألني ما هو «الفووم».
فأنا لن أعرف أبدًا،

ولكن دعْني أخبِرُك
بأنها بالفعل تُنظِّف الجليد.

يُوجَد بداخل قُبَّعة «القط Z» مُركَّب أطلق عليه سوس اسم «فووم». هذه المادة تُنتج زوبعةً تُنظِّف البُقعة في الحال. وحقيقة أن القط الصغير الأخير يَمتلِك شيئًا يُؤدِّي وظائف جديدة ومُختلِفة تُعبِّر عن مَلمحٍ أساسي آخر لتكنولوجيا النانو؛ فعندما يتضاءل حجم الأشياء، أحيانًا تتغيَّر خواصُّها الأساسية.

لا يُمكِن للأشياء أن تَفقِد هويَّتها إلا عند تقطيعها إلى قطعٍ صغيرة للغاية. انظُري على سبيل المثال إلى بلَّورةٍ من الكوارتز. والكوارتز هو معدن يُشبِهُ الزجاج وصيغته SiO_2. والحصاة منه لها اللَّون نفسه والصَّلابة نفسها لصخرة الكوارتز المأخوذة منها، وإذا طُحِنت الحصاة إلى رمل، فإن الحُبيبات ستكون شبيهةً جدًّا للحصاة التي أتت منها. لكن إذا تابعتِ في هذه العملية؛ ففي النهاية، ستعملين على فصل المكوِّنات الذرية — السليكون من الأكسجين في حالة الكوارتز — وستَختفي المادة الأصلية التي بدأتِ بها.

كان اليونانيون القدماء أول مَن أدرك هذا الأمر — فقد اخترعوا كلمة «أتوما» بمعنى «وحدات غير قابِلة للتجزُّؤ» من أجل وصف أصغر قِطعة يُمكن للمرء تجزئة جسم ما إليها. وفي النهاية أصبح المفهوم الأساسي لعدَم قابلية التجزئة مفهومًا محوريًّا في النظرية الذرية الحديثة، وكلمة «أتوم» بالإنجليزية بمعنى «الذرة» مُشتقَّة من كلمة «أتوما» اليونانية. لم يسْعَ اليونانيون إلى إجراء التجربة الفكرية، لكن عُلماء الكيمياء الحاليِّين يُقسِّمون الأشياء إلى جُزيئات وذرَّات طوال الوقت. فقد يقول علماء الفيزياء الحاليُّون إنَّ الكوارك هو أصغر وحدة غير قابلة للتجزئة يمكن الحصول عليها، على الرغم من أن خصائص الصخرة الأساسية تكون قد اختفَت منذ وقتٍ طويل عند تقسيمها لكواركات. لذا على الأرجح كان «القط Z» «أتوما» للقطط؛ فقد كان أصغر قطٍّ يُمكِن وجوده على الإطلاق؛ وذلك لأنه عندما أزال قُبَّعته، كان بها شيء ما مُختلِف تمامًا عن القطط. وعلى الرغم من أنكِ قد تقولين إنَّ الذرة هي أصغر قِطعة يُمكِن تقسيم العنصر إليها قبل فقدانه لخواصِّه، فإن خواص مُعظم الأشياء تتغيَّر عندما نصِل إلى حجم الجزيء.

والآن لننظُر إلى جُزيء الأسبرين، على سبيل المثال. فهو يتكوَّن من تِسع ذرَّات كربون، أربع ذرات أكسجين، وثماني ذرَّات هيدروجين (صيغته $C_9H_8O_4$)، وهو ٢٠ مرة أكبر من أي ذرَّة من ذرات الكربون المنفرِدة. ويُحدِّد ترتيب هذه الذرات في الروابط

المكوِّنة للجُزيء خواصَّه، وإذا كسرت إحدى هذه الروابط — مثلًا رابطة الكربون التي تربط مجموعة الميثيل CH_3 بالجزيء — فإن المادة تفقد قُدرتها على تسكين الألم. وعليه، بالنسبة للأسبرين، فإن جُزيء $C_9H_8O_4$ هو أصغر صورة يُمكن تواجدها منه، فهو «أتوما» الأسبرين. وهذه الوحدات الجزيئية التي نتعامل معها نحن علماء الكيمياء، تكون صغيرة لأقصى حد؛ فجزيء مثل الأسبرين يبلغ عرضه نحو نانومتر واحد.

الأسبرين

في مُقرَّر منهج الكيمياء العضوية للسنة الثانية في الجامعة هذا العام، ستتعلَّمين طريقة صُنع مركبات مثل الأسبرين، رابطة تِلو الأخرى. ستجدين أنَّ أدوات الكيمياء دقيقة للغاية، ومع ذلك، فإن قُدرة الكيميائي على صُنع جُزيئات مثل الأسبرين لا تُمثِّل تكنولوجيا النانو. فلمعلوماتك أن تكنولوجيا النانو ليست في دِقَّة الكيمياء، و«الأتوما» التي تُحدِّد خواص المواد النانوية تكون أكبر قليلًا من الجُزيء.

(٢) إذن ما هي تكنولوجيا النانو؟

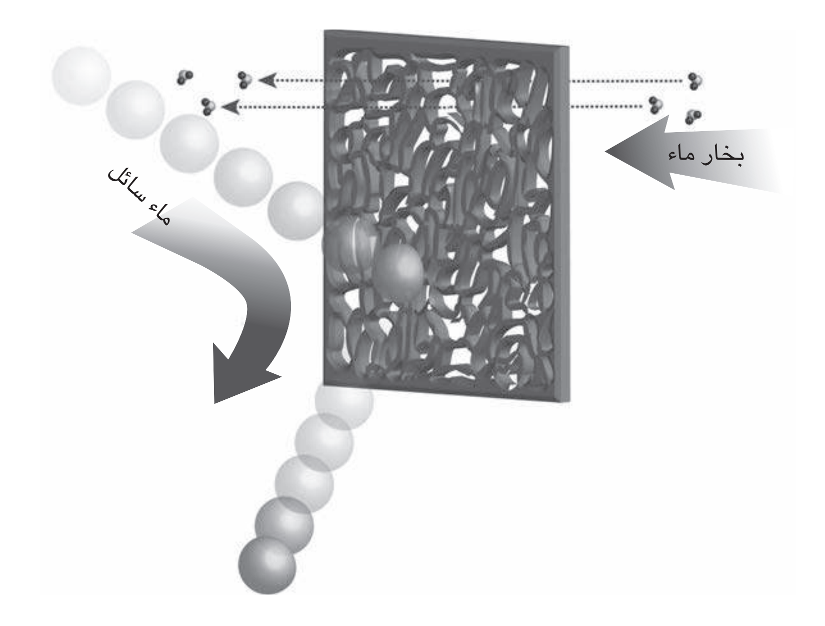
كلمة تكنولوجيا النانو مأخوذة من كلمة يونانية أخرى، وهي «نانو» أو «قزم». ومثل كلمات «ميكرو» و«ملي» و«ميجا»، كلمة «نانو» أيضًا بادئة في الإنجليزية تُستخدَم في الإشارة إلى مُضاعَفات العدد. فعلى سبيل المثال، تُستخدَم كلمة «ميجا» للدلالة على العدد ١ مليون، وعليه فإن ميجاطن تعني مليون طن. وكلمة «نانو» تعني واحد من مليار أو $١٠^{-٩}$. وفي كلمة «تكنولوجيا النانو»، كلمة «نانو» تُعبِّر عن النانومتر، وهي وحدة طول. وعند الحديث عن تكنولوجيا النانو، نُشير بذلك إلى أشياء يتراوَح حجمها تقريبًا بين بضعة نانومترات و١٠٠ نانومتر. وهذا أصغر على الأقل بـ ٥٠٠ مرة من سُمك شعرة واحدة من شَعرِك. ومن المؤكَّد أنه يُوجَد نظام أحجام مُعيَّن نعمل في نِطاقه نحن علماء

تكنولوجيا النانو، ولكن لا يَعنينا هنا الحجم المحدَّد، بل الخواص الفريدة المشتقَّة من هذا الحجم. وجور-تكس أفضل مثال على ما أتحدَّث عنه.

(٣) التمتُّع بالجفاف مع ثقوب النانو

لا بدَّ أنكِ تعرفين جور-تكس؛ فهو نوع من الأقمشة يُستخدَم في ملابس التنزُّه الخارجي، مثل معاطف المطر والأحذية الطويلة الرَّقبة والملابس الأخرى المصمَّمة للوقاية من الطقس. والمادة نفسها مصنوعة من شبكة ليفية تحتوي على ثقوبٍ صغيرة للغاية، كما هو واضح في شكل ١٤-٢. وعرض هذه الثقوب الموجودة في القماش يبلغ نحو ١٠٠ نانومتر. وتتمثَّل القُدرة الرائعة لِغشاء جور-تكس في قُدرته على طرد الماء السائل، ولكنه يَسمح بمرور الماء في الصورة الغازية. وهكذا، يَمنع قطرات المطر من التسرُّب إلى الداخل بينما يَسمح للعرَق المتبخِّر بالخروج.

وسِحر مادة جور-تكس يَتمثَّل في كَونها ظاهرة على المستوى النانوي؛ فالماء السائل فقط يُكوِّن قطراتٍ أكبر من ١٠٠ نانومتر تقريبًا. وهذا الحجم، المعروف بنِصف قطر كلفن الحَرِج، يتحدَّد بالتوتُّر السطحي للسائل. ويكون الانحناء عند سطح القطرات الأصغر من نصف قُطر كلفن كبير للغاية، مِمَّا يُجبِر القطرات إما على التبخُّر أو الاتحاد وتكوين قطرات أكبر حجمًا. وقوى توتُّر السطح هذه نفسها لا تَسمح للقطرات أيًّا كان حجمها بأن تَعبُر من خلال الثقوب ذات القُطر الذي يَبلُغ ١٠٠ نانومتر لقماش جور-تكس. وعلى الرغم من ذلك، فإن جُزيئات الماء الفردية عَرضُها أقل من ١ نانومتر، وعليه فإن الماء في صورة البُخار يمرُّ بسهولة عبر هذه الثقوب (انظُري شكل ١٤-٢). وهكذا حين تُمطِر على معطفك المصنوع من الجور-تكس، فإن قطرات الماء تَنزلِق عنه. ومع ذلك فإن بُخار الماء الذي يخرُج من جسمك يستطيع المرور عبر المِعطف، مِمَّا يجعل جسمك جافًّا. إن مادة جور-تكس هي في الواقع مادة بتكنولوجيا النانو، وهذا بسبب حجم الثقوب النانوي الذي يوفِّر خاصية طرْد الماء مع وجود القابلية على التنفُّس؛ فإذا كانت الثقوب أوسع من هذا بكثير، لكان الماء السائل تسرَّب إلى الداخل، وإذا كانت أصغر بكثير لكان تعذَّر تبخُّر عرقك وسيشعُر المرء كأنه يَرتدي حقيبةً بلاستيكية. وهذا في الواقع ما أُحاول شرحه لكِ حين أخبرتُكِ بأن تكنولوجيا النانو تُزوِّدُنا بأنواع جديدة من الوظائف التي تَعتمِد على الحجم.



شكل ١٤-٢: رسم تخطيطي لغشاء جور-تكس. الثقوب صغيرة للغاية لدرجة تمنع دخول قطرات المطر السائلة، لكنها كبيرة بدرجة كافية تَسمح بخروج جزيئات بخار الماء الفردية الناتجة من التعرُّق.

ظهر اختراع جور-تكس في عام ١٩٨٥؛ وفي رأيي هي تُمثِّل أول تطبيق تجاري واسع النطاق لتكنولوجيا النانو. إذن لماذا يَستغرِق ظهور تطبيقات أُخرى لتكنولوجيا النانو وقتًا طويلًا هكذا؟ ولماذا يبدو أن الجميع يُثير ضجة حولها الآن على عكس الحال منذ ٢٥ أو ٣٠ سنة مضَت؟ تُوجَد إجابة واحدة لكِلا هذين السؤالين؛ فقد أصبح الآن لدَينا مجموعة مُكتمِلة أكثر من الأدوات لبناء الهياكل النانوية واختبارها.

أكثر الأدوات أهميةً هي التي تعمل عند المستوى الجُزيئي. وقد أخبرتُكِ من قبل بأن الجزيئات يَصنعها علماء الكيمياء، والكيمياء لا تكون بالضرورة تكنولوجيا النانو. ومع ذلك، فإن أدوات عالم الكيمياء التَّخليقيَّة مُهمَّة في مجال تكنولوجيا النانو. وقد أوضحنا في مقرر الكيمياء واحدًا من أبسط التفاعُلات الكيميائية، وهي تفاعُل الترسيب. على الأرجح

لم تُدركي ذلك عندما سَمعتِ عنه في مُحاضرتي، ولكن هذا التحوُّل الكيميائي تاريخيًّا واحدٌ من التفاعُلات الأكثر أهميةً في مجال علم النانو.

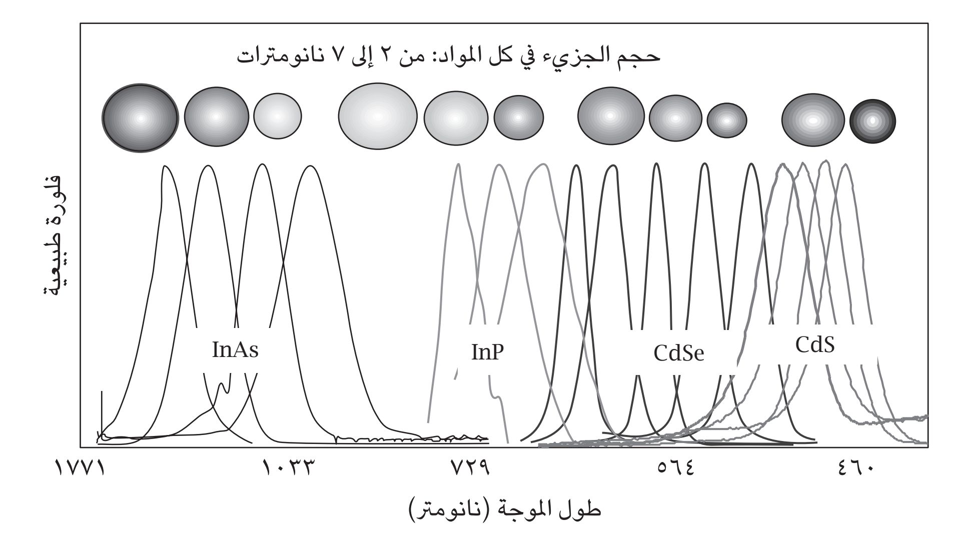
(٤) استخدام الكيمياء في تجميع الهياكل النانوية

شرَحْنا تفاعُلات الترسيب في سياق قواعد الانحلال في الكيمياء. وكان المثال الذي استخدمناه هو تفاعُل أيون الفضَّة مع أيون الكلوريد في الماء. ولعلَّكِ تتذكَّرين أنكِ قد تعلمتِ أنَّ نترات الفضة الصُّلبة الأيونية تذوب في الماء، لكن عند إضافة محلول كلوريد الصوديوم (ملح المائدة المعروف) إلى محلول نترات الفضة، فسيتكوَّن كلوريد الفضة، وهو مُركَّب أبيض صُلب قطني الشكل. وعادةً ما نكتُب مُعادلة هذا التفاعُل في الصورة التالية:

$$Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \longrightarrow AgCl_{(s)},$$

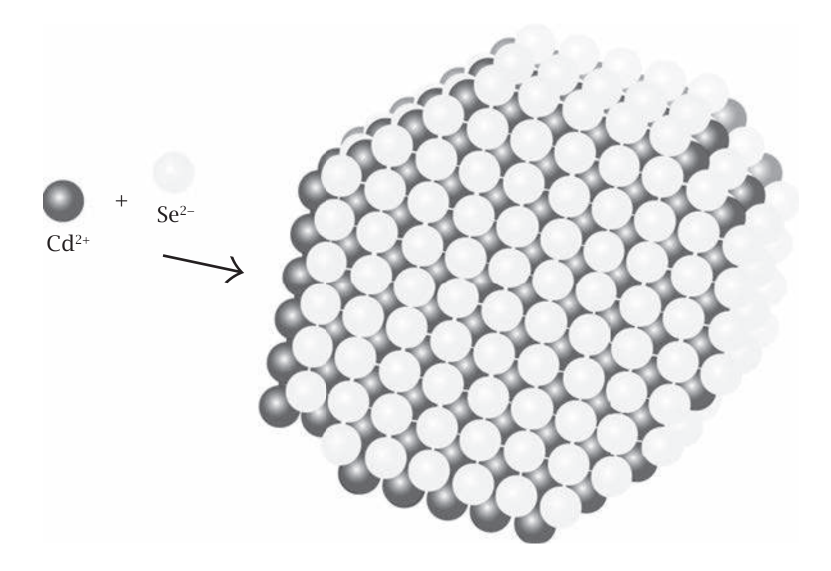
حيث يُشير الرَّمزان السُّفليَّان aq وs إلى محلولٍ مائي ومُركَّب صُلب، على التَّوالي. ويحدُث تفاعُل ترسيبي مُشابِه بين أيون الكادميوم Cd^{2+} والسيلينيد Se^{2-}. ويكون المترسِّب الناتج في هذه الحالة كادميوم سيلينيد CdSe، وهو مُركَّب صُلب لونه أسود داكن. في أوائل ثمانينيَّات القرن العشرين، توصَّل الباحثان أرنيم هنجلين ولويس بروس إلى طرقٍ لإيقاف تفاعُل الترسيب في أثناء تكوُّن المركَّب الصُّلب، وبذلك تنتج بلَّورات فردية قُطرها لا يتعدَّى بضعة نانومترات.

إن البلورات النانوية الوليدة المتكوِّنة في المراحل المبكِّرة لتفاعُل الترسيب لا تكون سوداء اللون مثل البلَّورات الكبيرة، وإنما يُمكنها التلوُّن بأي لون في الطيف المرئي. ويَعتمِد لون البلَّورات على حجم البلَّورة النانوية. وبالإضافة إلى ذلك، كثير من هذه البلَّورات تكون مُشعَّة وهذا اللَّون المشع يعتمِد أيضًا على حجم البلَّورة. ويُشار إلى هذه الظواهر المعتمِدة على الحجم بوصفِها آثار الحجم الكمي، وتتبع قواعد كمية ميكانيكية مُنفصلة تُشبِهُ تلك التي تحكم الإلكترونات داخل الذرَّات. ولهذا السبب يُطلَق على البلَّورات النانوية الشِّبه الموصِّلة مثل كادميوم سيلينيد CdSe أحيانًا اسم «ذرَّات صناعية» أو «نقاط كمية». وتَظهر في شكل ١٤-٣ الأطياف المشعَّة لسلسلة من النقاط الكمية، تُظهِر اعتماد الحد الأقصى من الانبعاث على الحجم.



شكل ١٤-٣: اعتماد الخواص المشعَّة لأشباه مُوصِّلات نانوية الحجم على الحجم. يُظهِر الشكل الأطياف المشعَّة لسلسلةٍ من النقاط الكمية بأحجامٍ وتركيبات مُختلفة. وداخل سلسلة مُعيَّنة من التركيبات مثل InAs، InP ... إلخ يتحوَّل اللون إلى اللون الأزرق كلما زاد صِغَر حجم الجُزيئات. (المصدر: مقال «استخدام أشباه الموصِّلات من البلَّورات النانوية كمُلصَقات حيوية مُشعَّة» بقلم إم بروشيز؛ وإم مورون؛ وبي جين؛ وإس فايس؛ وإيه بي أليفيساتوس، دورية ساينس عام ١٩٩٨، العدد ٢٨١، ٢٠١٣–٢٠١٦.)

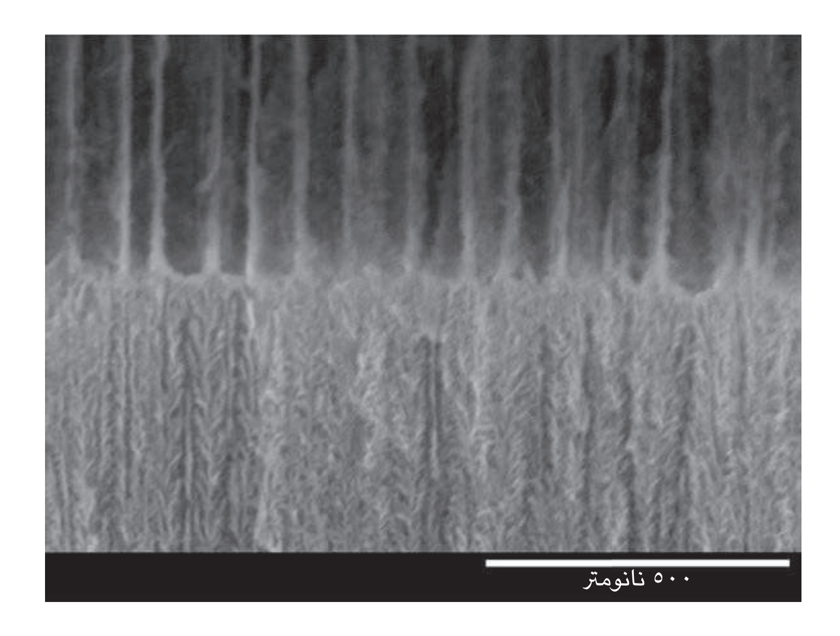
تُقدِّم النقاط الكمية مِثالًا رائعًا على الدَّور التمكيني الذي تَلعبُه الكيمياء في تصنيع المواد النانوية. في هذه الحالة، نحن نُسخِّر قواعد الانحلال في صُنع موادِّنا النانوية. يَظهر لدَينا تفاعُل ترسيب مُبسَّط لصُنع سيلينيد الكادميوم CdSe في شكل ١٤-٤. ويُشار عادةً إلى هذا النوع من التخليق النانوي باسم «الأسلوب التصاعُدي»؛ وذلك لأنه يبدأ بكُتل بناء ذرِّية أو جُزيئية. ويُطلَق على الأسلوب الرئيسي الآخَر لتخليق المواد النانوية اسم «الأسلوب التنازُلي»، وفيه نُجري تخليق الهيكل النانوي من شيءٍ ما أكبر. ونجد مِثالًا على هذا في التخليق الكهروكيميائي لهياكل السليكون النانوية المَسامية من رقائق السليكون البلُّورية.



شكل ١٤-٤: نقطة كمية لبِلَّورة نانوية شِبه مُوصِّلة مصنوعة عن طريق تكثيف أيونات الكادميوم والسيلينوم. وهذا مِثال على النهج التَّخليقي التَّصاعُدي في بناء الهياكل النانوية. وفي هذا النهج التَّصاعُدي تتَّحِد الذرَّات أو الجزيئات البادئة من أجل تكوين هيكل تدرُّجي أكبر حجمًا. وفي هذه الحالة، تتفاعَل أيونات الكادميوم مع أيونات السيلنيوم من أجل تكوين تجمُّع غير عضوي شِبه مُوصِّل من سيلينيد الكادميوم. ومع احتوائها على بضع مئات من الذرات فحسب، يبلغ قُطر النقاط الكمية في المعتاد أقل من ٧ نانومترات.

(٥) استخدام الكيمياء الكهربية في بناء الهياكل النانوية

الكيمياء الكهربائية هي عملية نَستخدِم فيها الإلكترونات أو التيار الكهربائي في إزالة شيءٍ ما أو ترسيب شيءٍ ما على أحد الأسطُح. ربما تكون لديكِ فكرة عن الطبقات المعدنية التي تُغطِّي أدوات المائدة الفِضِّية أو الحُلي. والذهب معدن باهِظ الثمن، ولهذا فإن أقراط «الذهب عيار ١٤ قيراط» التي تَشترينها من المحلَّات الرخيصة في المجمَّعات التجارية تكون مصنوعة في الحقيقة من الفُولاذ ومُغطَّاة بطبقةٍ رقيقة للغاية من الذهب على السطح. يترسَّب الذهب على السطح باستخدام عملية كهروكيميائية، تُعرف باسم



شكل ١٤-٥: هيكل نانوي مَسامي مَنحوت من السليكون. هذا منظر جانبي لرُقاقة من السليكون «ثُقِبت» بمسامَّ نانوية باستخدام الصدأ الكهربائي. يَتحكَّم في سُمك كل طبقة وحجم الثقوب الموجودة بداخلها التيار الكهربائي الذي تتعرَّض له في أثناء العملية الكهروكيميائية. تسمَح هذه الطريقة بصُنع الهياكل النانوية آليًّا بدقَّةٍ عالية. (الصورة مأخوذة بإذن من ميلاني إل أوكس، شركة هيتاشي للأبحاث الكيميائية.)

الطلاء الكهربائي، ويُمكن أن يحدُث هذا في صورة طبقة رقيقة للغاية؛ في حدود بِضعة نانومترات. ويُمكِن مع بعض المواد عكْسُ عملية الطلاء الكهربائي من أجل إزالة الذرَّات من أحد الأسطُح. ويُطلَق على هذه العملية اسم التأكسُد الكهربائي. والتأكسُد هو ما يَجعل سيارتك تتعرَّض للصدأ؛ فهو يُحوِّل الحديد إلى أكسيد الحديد. تحدث هذه العملية تلقائيًّا، ولكن في بعض الحالات، يُمكِن حدوث تفاعُل الصدأ بفعل تيار كهربائي، وتكون نتائج ذلك شديدة الدقَّة. فعلى سبيل المثال، يُمكِن استخدام الصدأ الكهربائي للسليكون في صُنع هياكل نانوية مَسامية واضحة المعالِم. ويعرِض شكل ١٤-٥ مقطعًا عرضِيًّا لهيكلٍ مَسامي نانوي طبقي نُحِتَ من بلَّورة صُلبة من السليكون. وقد يَنتُج عن الهياكل

النانوية المأخوذة من السليكون ألوانٌ شديدة الحِدَّة والنقاء. وتأتي الألوان من ظاهرة ضوئية بصرية نانوية مأخوذة من خدعة تستخدمها الطبيعة في صُنع الألوان القَزَحيَّة الجميلة التي نراها في ريش الطاووس، وأصداف حيوان أُذن البحر، والهيكل الخارجي لكثيرٍ من الحشرات. ما هي هذه الألوان الطبيعية؟ ومن أين تأتي؟ وكيف نُقلِّدها في هياكل السليكون النانوية الصناعية؟

(٦) هياكل نانوية مُلوَّنة من الطبيعة

اتَّضحَ أن الطبيعة لدَيها طريقتان لصُنع اللون؛ أحدهما أن تصنع جُزيئًا، والذي يُشار إليه عادةً بأنه صباغ. والصبغات تُصنَع في المصنع الكيميائي للطبيعة، رابطة تلو الأخرى. أما الطريقة الأخرى فتتمثَّل في بناء هيكل من مادة عديمة اللون بخلاف ذلك. فأقواس قزح تَحصُل على ألوانها من انكسار الضوء على قطرات ماء صغيرة لا لون لها. فإن الشكل الكروي لقطرة ماء، والزاوية الموجودة بينها وبين الشمس، هما اللذان يُحدِّدان اللون الذي نراه. كما أنَّ ألوان قوس قزَح التي نراها عند النظر إلى سطح قُرص الفيديو الرقمي أو القُرص المضغوط تأتي أيضًا من هيكل. وفي هذه الحالة، فإن الأخاديد الدقيقة المتوازية في القُرص البلاستيكي الصافي، نُطلِق عليها اسم «لون هيكلي».

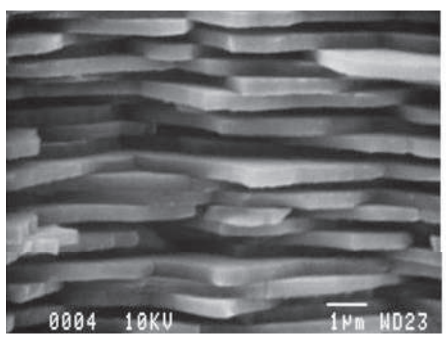
إنَّ صدَفة حيوان أذن البحر وريش الطاووس مِثالان عُضويَّان على اللون التركيبي. فهذه الكائنات تبني اللون في كسائها الخارجي باستخدام هياكل مادية بدلًا من الصبغات. في حالة صدَفة حيوان أذن البحر، يأتي اللون التركيبي من تكدُّس طبقات عديدة من كربونات الكالسيوم. وكربونات الكالسيوم هي مادة عديمة اللون، تظهر عادةً في الطبيعة في صورة معدن الكالسيت، الموضَّح في شكل ١٤-٦. وفي حين أن الكالسيت الموجود في هذه الصورة عبارة عن بِلَّورة نقية تُشبِهُ قالب الطوب، فإن كربونات الكالسيوم الموجودة في صدَفة أذن البحر تنمو في شكل طبقات رفيعة، مثل حلقات النموِّ داخل الأشجار. وتمامًا مِثل تصنيعنا للنِّقاط الكمية لسيلينيد الكادميوم CdSe، التي شرحتُها من قبل، يَستخدِم حيوان أذن البحر تفاعُل ترسيبٍ مُتحكَّمًا فيه في صُنع هذه الطبقات، وفي هذه الحالة، يكون تفاعُل الترسيب بين أيون الكالسيوم والكاربونات (المعادلة 1-14):

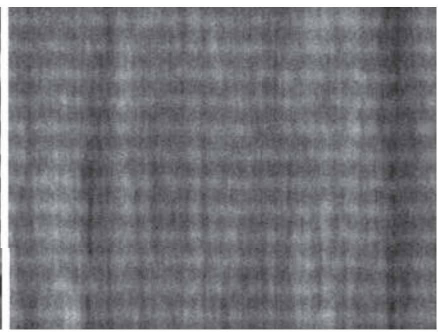
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3(s). \qquad (14\text{–}1)$$



شكل ١٤-٦: جُزء من صَدَفة لامعة لحيوان أُذن البحر من نيوزيلاندا (يسارًا) وبِلَّورة من معدن الكالسيت (يمينًا). صُنعت كِلتا المادتَين من كربونات الكالسيوم، لكن في حالة صدَفَة أذن البحر، تأخُذ المادة شكل عدَّة طبقات، كلٌّ منها يَبلُغ سُمكها بضع مئات من النانومترات. وهذه الطبقات الصافية تُحيِّد الضوء لتنقُل إلينا الألوان الزاهية التي نراها في الصَّدَفة.

يوضح شكل ١٤-٧ صورة من مِجهر إلكتروني لهذه الطبقات من صدَفة قُطِعت إلى نِصفين من أجل إظهار شكل المَقطع العَرْضي. يتعرَّض الضوء المارُّ خلال هذه الطبقات إلى الانكسار إلى ألوان مُعيَّنة، أو أطوال مَوجات، فتنتُج بذلك الألوان الأخضر والأزرق والبنفسجي الجميلة والفاقِعة التي نراها عند النظر إلى صدَفَةٍ لامعة. وعادةً ما تُستخدَم القِطَع الصغيرة من أصداف أُذن البحر في صُنع الحُلي بسبب هذه الألوان المذهِلة. ومن المحتمَل أن تكوني قد رأيتِ العديد من الأمثلة الأخرى للألوان التركيبية دون أن تُدركي ماهية ما تنظُرين إليه. فإن المظهر المتقزِّح لكثيرٍ من الطيور والحشرات ينشأ من ظاهرة اللون التركيبي.





شكل ١٤-٧: صورتان من مِجهر إلكتروني تُقارن بين الهياكل النانوية الطبقية لصدَفة أُذن البحر (يسارًا) والهيكل النانوي المَسامي للسليكون (يمينًا). تَعمل المسافة المتساوية بين الطبقات التي تبلغ بضع مئات من النانومترات على تحديد ألوان مُعيَّنة من الضوء، مِمَّا ينتُج عنه الألوان الجميلة: الأحمر، أو الأخضر، أو الأزرق أو البنفسجي. (الصورة يسارًا مأخوذة من «الترميز الوراثي في التمعدُن الحيوي للمركَّبات الصفائحية المِجهرية»، بقلم دي إي موريس، وإم إيه كاريولو، وجي دي ستاكي، وسي إم زاريمبا، وبي كيه هانزما، في وقائع ندوة جمعية بحوث المواد، ١٩٩٣، العدد ٢٩٢، ٥٩–٦٧. الصورة جهة اليمين بإذن من ميلاني إل أوكس، شركة هيتاشي للأبحاث الكيميائية.)

(٧) بلورات فوتونية قائمة على السليكون

إنَّ صدَفة أُذن البحر ذات الألوان التركيبية مثال على ما يُطلِق عليه مُجتمع الفيزياء البصرية اسم «بلَّورة فوتونية» لأن الطبقات المتكرِّرة والمتباعِدة بانتظام تعمل كبِلَّورة؛ إذ تعكِس فوتونات الضوء. ويُمكنُنا صُنع اللون نفسه في تركيبات مُصَنَّعَة، باستخدام آلية المَيكنة الكيميائية الكهربائية للسليكون التي ذكرتُها من قبل. والطريقة التي نَصنع بها هذه التركيبات الطبقية داخل السليكون هي مثال على الأسلوب التنازُلي المستخدَم في صُنع الهياكل النانوية. وعلى الرغم من أن صدَفة أُذن البحر تتكوَّن تصاعديًّا عن طريق ترسيب طبقة فوق طبقة من كربونات الكالسيوم، فإن التركيب الطبقي في السليكون يَتكوَّن عن طريق حفْر ثقوب في بِلَّورة صُلبة من السليكون.

عند غمس شريحة من السليكون في محلول حمض الهيدروفلوريك وتسليط تيار كهربائي، فإن شريحة السليكون تذوب، إلا أنها لا تذوب بانتظام؛ فعملية التآكُل الكهربائي تحفُر ملايين الثقوب الصغيرة النانو مترية داخل الشريحة. ويُحدِّد قُطر الثقوب التيار الكهربائي؛ ومن ثم قد تتفاوَتُ أحجام هذه الثقوب في أثناء الحفر. إذا رفعنا قوة التيار أو خفضْناها، فإن الثقوب المنتشرة تتَّسِع وتضيق طبقًا لذلك. وقد تكوَّن التركيب المَسامي المكوَّن من طبقتين الموضَّح في شكل ١٤-٥ بهذه الطريقة. حُفرت الثقوب من أعلى لأسفل الصورة؛ إذ كانت البداية بتيَّارٍ هائل ثُمَّ انخفض إلى النصف خلال عملية الحفر لينتُج عن ذلك الانخفاض الحاد في حجم الثقب. وفي حال تكرار دَورة التيار، يَنتُج التركيب المتعدِّد الطبقات الموضَّح في شكل ١٤-٧. تعمل هذه الطبقات المتعاقِبة من الثقوب الكبيرة والصغيرة على تَحييد الضوء تمامًا مثل الطبقات الموجودة في صدَفة أذن البحر، فينتج بذلك بِلَّورة فوتونية مُصنَّعة بألوان زاهية تمامًا كنظيرتها الطبيعية. وكلا صُورَتي المقطع العرضي من المِجهر الإلكتروني الموضَّحَتَين في شكل ١٤-٧ تُعبِّران عن بلُّورات فوتونية طبقية، على الرغم من أن إحداهما مُقتطَعة من السليكون والأخرى مُكوَّنة من ترسيبٍ مُتتالٍ من طبقات كربونات الكالسيوم.

على الرغم من وجود تَشابُهٍ بين الألوان التي تنشأ من موادِّ السليكون الطبقية هذه وبين ألوان صدَفة أذن البحر، ثمَّة بعض الأشياء الممتِعة التي يُمكنك فعلها بالتركيبات النانوية المعتمِدة على السليكون لا يُمكن فِعلها بالألوان الأخرى الطبيعية. فعلى عكس صدَفة أُذن البحر، تكون الطبقات في تركيبات السليكون النانوية مَسامية، وبإمكان الجُزيئات الدخول في هذه المواد المجوَّفة. وعند حدوث هذا، يَتغيَّر لون التركيب النانوي. على سبيل المثال، تتحوَّل بِلَّورة سليكون فوتونية مَسامية خضراء اللون إلى اللون الأحمر عند غمرها في سائل. وقد استُخدِم تغيُّر اللون هذا في صُنع أجهزة استشعار للمركَّبات الكيميائية. فما يَحدُث هنا أنَّ تركيب السليكون هذا يَمتلئ بجُزيئات لها مُعامِل انكسار مختلف عن الهواء، ويَتحدَّد لون البِلَّورة الفوتونية بمُعامِل انكسار مُكوِّناتها. وقد صُنعت العديد من أجهزة الاستشعار الكيميائية والحيوية الشديدة الحساسية اعتمادًا على هذا النوع البسيط من تَغيُّر اللون.

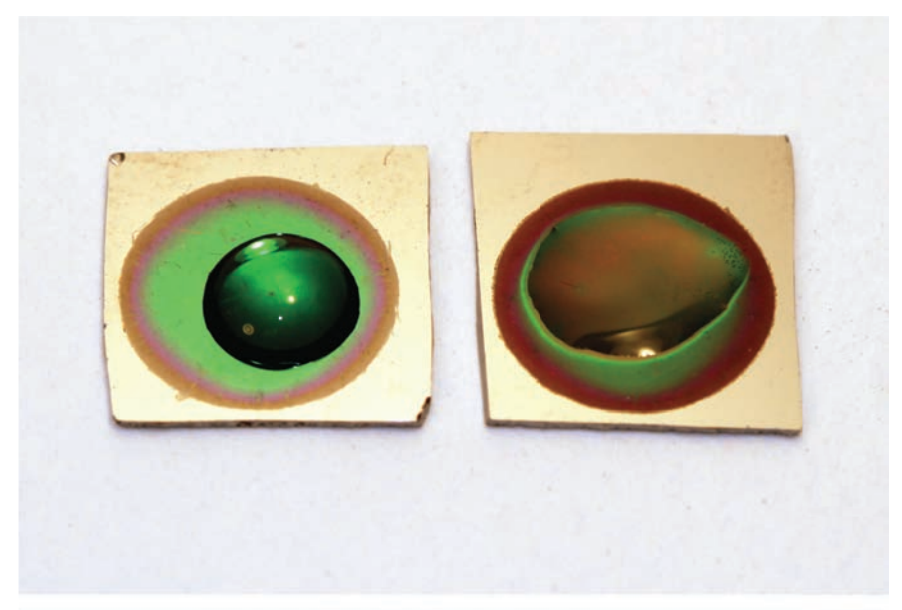
لقد أعطيتُكِ مثالًا على الطريقة التي يُمكنُنا بها بناء هياكل نانوية في السليكون لها ألوان مُميزة وكيف يُمكنُنا استخدام هذه الألوان في صُنع أجهزة استشعار بسيطة. سأُنهي حديثي بمثالٍ على طريقةٍ يُمكن بها تطبيق الظاهرة النانوية التي تمنع الماء

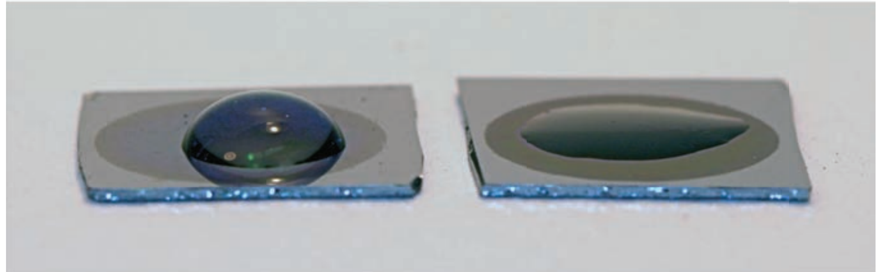
السائل من اختراق نسيج جور–تكس في مسام جهاز استشعار السليكون النانوي. يُظهِر شكل ١٤-٨ عينتَين بِلَّوريَّتَين فوتونيَّتين مَسامِيَّتَين من السليكون أُعِدَّتا باستخدام الهيكل النانوي نفسه، ولكن مع تطبيق مُعالجات كيميائية مختلفة على سطح كلٍّ منهما. فقد وضعنا على كلِّ عينة في الصورة قطرة من الماء. ويُمكنكِ رؤية أن قطرة الماء كوَّنَتْ شكل خرَزَة على العَيِّنة اليُسرى. وهذا مثال على الطرد المدفوع بتوتُّر السطح للماء الذي شرحته من قبل بشأن الجور–تكس. أما في العيِّنة جهة اليمين فنرى قطرة الماء أكثر انتشارًا. تحتوي هذه الرُّقاقة على غطاء سطحي أَلِيفٍ للماء، وهو عبارة عن طبقة رقيقة من ثُنائي أكسيد السليكون SiO_2، الذي يسمح بامتصاص الماء في الثقوب. أما العينة جهة اليسار فتحتوي على كيمياء سطْح كارِهة أكثر للماء (الدوديكان) الذي يَطرُد الماء بالكامل من المَسام النانوية. أما الصورة السُّفلى فهي عبارة عن منظر جانبي يُظهِر بوضوح أُلفة كلِّ سطحٍ مع الماء؛ فالشكل الكروي أكثر لقطرة الماء على اليسار يُمثِّل شكل «الخرزة» الذي يَحدُث على الأسطح الكارهة للماء. أما حين تُمتصُّ قطرة الماء داخل طبقة ثنائي أكسيد السليكون الأليفة للماء، فإنَّ لون هذه البلورة الفوتونية يتحوَّل للون الأحمر، بسبب دفع مُعامِل الانكسار العالي لجُزيئات الماء الغازية للشريط الفوتوني نحو طاقة أقل.

يُوضِّح السلوك المختلف للرُّقاقتَين في شكل ١٤-٨ الدور المهم الذي تلعبُه الكيمياء في تكنولوجيا النانو. فالكيمياء في العَيِّنة على اليسار تتكوَّن من هيدروكربون طويل السلسلة — زيت في الأساس — يطرُد الماء ويُجبِره على تكوين شكل خرَزَة. أُعِدَّت الرُّقاقتان بأسلوب التشكيل المَسامي النانوي؛ فكيمياء السطح هي التي تعمل كحارس للتحكُّم في دخول المواد الكيميائية التي نُريد الشعور بها. فكيمياء السطح تُساعد المَسام النانوية في تحديد متى ترفُض الماء ومتى تقبل بدخوله. ومن الواضح أن نسيج جور–تكس يتطلَّب مُساعدًا كيميائيًّا كارِهًا للماء؛ في هذه الحالة، يحدُث دمج للجُزيئات الكارهة للماء في التركيب الجُزيئي للبوليمر المستخدم في صُنع النسيج. ودون هذه الكيمياء، فإن نسيج جور–تكس يمتصُّ الماء تمامًا مثل الإسفنج.

(٨) جُزيئات نانوية من أُكسيد الحديد للكشْف عن الأورام

عند تطبيق تكنولوجيا النانو على العلوم الطبية تُسمَّى «طب النانو»، وهو يَهدُف إلى تقديم طُرق أفضل لإعطاء الأدوية أو الكشف عن الأمراض. فعلى سبيل المثال، أخذ





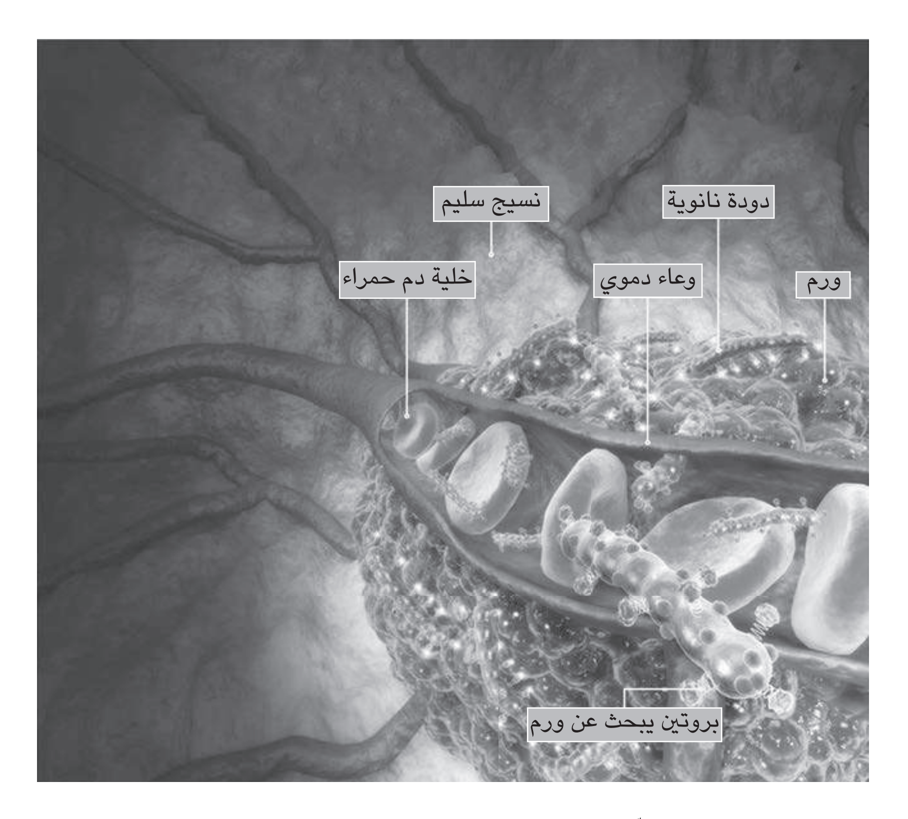
شكل ١٤-٨: صورتان لِزَوجٍ من بِلَّورات السليكون الفوتونية المَسامية، مع وضع قطرة من الماء على سطْح كلٍّ منهما. تحتوي العيِّنة على اليسار على مادة كيميائية كارهة للماء (الدوديكان)، تطرُد الماء، بينما تحتوي العينة على اليمين على سطْح أليف للماء (ثنائي أكسيد السليكون SiO_2). ينتشر الماء على السطح ويُمتصُّ داخل المادة الكيميائية الأليفة للماء، مِمَّا يُؤدِّي إلى تغيُّر لون البِلَّورة الفوتونية إلى الأحمر. الصورة السُّفلى لمشهدٍ جانبي يُظهِر أُلفة كلِّ سطحٍ للماء.

الباحثون في مجال الكشف عن السرطان في تطوير جُزيئات نانوية قائمة على أكسيد الحديد، يُمكن حقْنها في المريض من أجل السماح للأطباء بالعثور على الأورام السرطانية بكفاءة أكبر. فقد يَصعُب اكتشاف الأورام في المراحِل المبكِّرة من نموِّها بأي طريقة. ومع ذلك، عند اكتشاف المرض في هذه المراحل المبكِّرة، إن أمكن، يزيد احتمال علاجه. أحد أكثر الأدوات الفعَّالة في العثور على الأورام في البشر التصوير بالرنين المغناطيسي. فهذا النوع من التصوير بالرنين المغناطيسي أداة شائعة يستخدمها الأطباء لينظروا إلى داخل الجسم، ويكون حسَّاسًا على وجه الخصوص للمواد المغناطيسية، وتكون الجُزيئات النانوية المغناطيسية لأكسيد الحديد، مثل الماجنيتيت Fe_3O_4 مُفيدة في هذا الأمر. تُمثِّل أحد الأهداف الطويلة الأمد في تحضير جُزيئات نانوية من أكسيد الحديد مع كيمياء السطح المناسبة للسَّماح لهذه الجُزيئات بالتدفُّق مع مجرى الدم ثُمَّ العثور على خلايا الأورام أو أي أنسجة أخرى تَرتبِط بتلك الخلايا والالتصاق بها. هذا يُعزِّز من تبايُن الصور، مِمَّا يَسمح للأطباء برؤية الأورام الأصغر حجمًا باستخدام التصوير بالرنين المغناطيسي، على أمل التمكُّن من تشخيص مرض السرطان في مراحل مُبكِّرة.

يَتبع تصنيع الجُزيئات النانوية من أكسيد الحديد أسلوبَ تفاعُل الترسيب التصاعُدي الذي يُشبِهُ التفاعُلات المستخدمة في صُنع الجُزيئات النانوية من سيلينيد الكادميوم CdSe وطبقات كربونات الكالسيوم CaCO3 في أصداف البحر. في هذه الحالة، يَحدُث تفاعُل بين أيونات الحديد Fe^{2+} و Fe^{3+} ومحلول مائي قاعدي:

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} + 8NH_{3(aq)} + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 8NH^{+}_{4(aq)}. \qquad (14-2)$$

قد تتَّخِذ الجُزيئات النانوية لأكسيد الحديد أشكالًا وخواصَّ عديدة بناءً على التطبيق الطبي المراد منها. يُوضِّح شكل ١٤-٩ صورة لديدان نانوية أُعِدَّت عن طريق وضع العديد مِن الجُزيئات النانوية لأكسيد الحديد في سلسلة باستخدام بوليمر. وقد أظهرَت الديدان النانوية تحسُّنًا كبيرًا في استهداف ورَم من أورام لها علاقة بالجُزيئات النانوية الدائرية لأكسيد الحديد. والسبب في أن هذه الديدان تعمل على نحوٍ جيِّد يُعزى إلى الجمع بين كيمياء سطحها وشكلها النانوي.



شكل ١٤-٩: تصوير فنِّي لعثور ديدان نانوية لأكسيد الحديد على ورَم في الجسم. هذه الديدان مصنوعة من أكسيد حديد مغناطيسي مُغطًّى ببوليمر حيوي. ويسمح التكوين الدودي والغِطاء المتخصِّص لهذه الأجهزة النانوية بالعثور على الأورام والالتصاق بها، مِمَّا يعمل على تحسين قُدرتنا في العثور على الورَم في تصوير بالرنين المغناطيسي للمريض. (مصدر الصورة: مجلة بوبيولار ساينس، نوفمبر ٢٠٠٨.)

(٩) استخدام الكيمياء لتحسين فاعلية أداء الجُزيئات النانوية: تثبيت الجُزيئات النانوية بالأورام

تتعرَّف آليات حماية الجسم على مُعظم الجُزيئات النانوية على أنها أجسام غريبة. فتُمسِك بها وتُزيلها من مجرى الدم في غضون دقائق. وثَمَّة خدعة شائعة وهي تغطية الهياكل

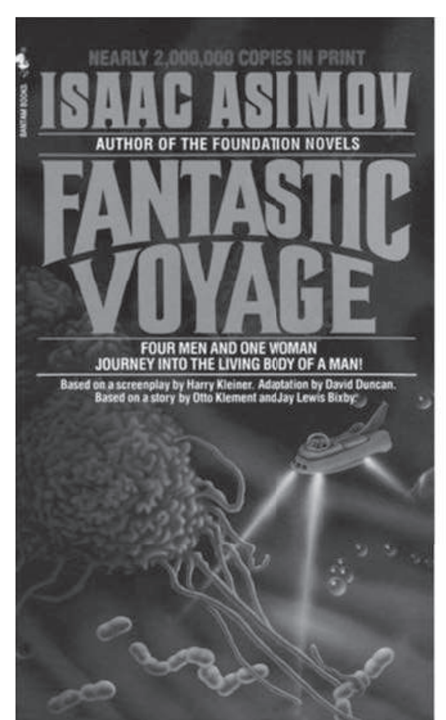
النانوية ببوليمر حيوي يَسمح للهيكل النانوي بتجنُّب عمليات الإزالة الطبيعية هذه. وفي حالة الديدان النانوية لأكسيد الحديد، يَسمح غطاء البوليمر الحيوي للمواد بالسَّريان في جِسم فأرٍ لساعات.

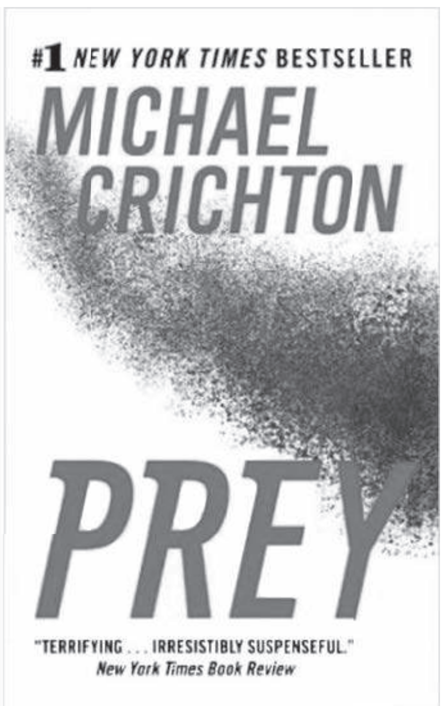
يُمكنُنا إضافة جُزيئات خاصَّة لأغطية البوليمر الحيوي، تستهدف الأورام. وقد اكتُشِف نِطاق واسِع من مِثل هذه الجُزيئات المستهدِفة للأورام وصنَعَها باحثون مثل الأستاذ إركي روسلاهتي، في معهد برنهام في جامعة كاليفورنيا، في سانتا باربارا. فعند التصاق مثل هذه الجُزيئات بهيكل نانوي، تتصرَّف مثل الصمغ فتلصق الجُزيئات النانوية بالورم، أو يُمكنها تأدية مهامَّ أكثر تعقيدًا من ذلك، مثل نقْل الجُزيء النانوي عبر الغشاء الخلوي حيث يَستطيع قتْل الورم بكفاءة أكبر.

(١٠) الجوانب الجيدة والسيئة والمروِّعة لتكنولوجيا النانو

يُظهِر شكل ١٤-١٠ أغلِفة كتابَين يُسلِّطان الضوء على التحديات التي نُواجهها في تكنولوجيا النانو. نرى على اليسار غلافًا لكتاب «رحلة رائعة» من تأليف إسحاق أزيموف في ستينيات القرن العشرين. أما الصورة الأخرى فهي لغلاف كتاب «الفريسة» الذي ألَّفه مايكل كرايتون بعد ٤٠ عامًا تقريبًا من أزيموف. يُطوِّرُ العلماء في رواية «رحلة رائعة» تقنيةً لتصغير فريق من الأشخاص داخل غوَّاصة إلى حجم خلية دم. وعند حقْن هذه الغوَّاصة في جسم مريض بالغيبوبة، فإنها تسير عبر مجرى الدم لتَعثُر على جلطة دم خطيرة وتُزيلها. يُعبِّر هذا في الواقع عن جوهر ما نُحاول فِعله مع المواد النانوية الطبية في مِثال الديدان النانوية الذي شرحتُه منذ قليل. وعلى الرغم من أننا لا نُحاول تقليص حجم الناس لهذا الحجم، فإننا نَبني مثل هذه الغوَّاصات، على الأقلِّ في شكل أجهزةٍ صغيرة يُمكِنها السَّرَيان في الجسم، ونُحاول إعطاء هذه الهياكل بعض القُدرات على إجراء مَهامَّ مُعقَّدة من أجل علاج المرضى؛ ومن ثَمَّ بوجهٍ عام يُعبِّر غلاف هذا الكتاب عن تطبيق تكنولوجيا النانو لَمنفعةِ البشرية.

أما الغلاف الآخر من كتاب «الفريسة» فهو «مِثال على فساد تكنولوجيا النانو». في هذه القصة تُحاول الأجهزة النانوية الشرِّيرة الاستيلاء على العالم. على الرغم من أن كِلا القصَّتَين ضرب من ضروب الخيال العلمي، فإنهما تتناوَلان فِكرةً واقِعية للغاية وهي أنَّ أي تكنولوجيا قد تكون لها آثار جيدة أو سيئة. وفي حالة التكنولوجيا الجديدة، لا يُلتفَت لمثل هذه الآثار إلا بعد فَوات الأوان.





شكل ١٤-١٠: مناظر مُتباينة لمستقبل النانو تكنولوجي. (الغلافان من روايتَي: «رحلة رائعة» (© ١٩٦٦، بقلم إسحاق أزيموف)، و«الفريسة» (© ٢٠٠٢، بقلم مايكل كرايتون).)

أعرِف أنكِ اعتقدتِ بأنكِ ستتوقَّفين عن الحصول على أسئلة مِنِّي بعد انتهاء مقرر الكيمياء الذي درَّستُه لكِ، لكن لديَّ سؤال إضافي لكِ. ألقي نظرةً على القائمة التالية وحدِّدي صيغة مادة كيميائية فتَّاكة.

السؤال: أيٌّ من التالي مادة كيميائية فتَّاكة؟

(أ) H_2O.

(ب) NaCl.

(ج) Fe_2O_3.

(د) SiO_2.

(هـ) $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 3FeO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$.

حسنًا، يُمكنك على الأرجح تخمين الإجابة عن هذا السؤال باستخدام عملية حذف. الإجابة (أ) هي بالطبع الماء، والإجابة (ب) هي كلوريد صوديوم أو ملح الطعام، والإجابة (ج) هي أحد أشكال أكسيد الحديد أو الصدأ، والإجابة (د) هي ثاني أكسيد السليكون، صيغة الرَّمل والزُّجاج. إذن يتبقَّى لنا الإجابة (هـ) التي تكون صِيغة معدن الكروسيدوليت، وهو أحد أشكال الأسبستوس الذي يُسبِّب ورَم المتوسِّطة السرطاني في الرئة.

نجِد في الإجابة (هـ) صِيغة مُعقَّدة، لكن إذا أمعنتِ النظر فيها، ستجدينَ أنها مُكوَّنة من بعض الأشياء التي تبدو غير مُؤذية ظاهريًّا، مثل: أكسيد حديد، وثاني أكسيد السليكون، والأكسجين والهيدروجين. فهذا المركَّب لا يتكوَّن من البلوتونيوم أو بعض العناصر الأخرى السامَّة، بل في الواقع فإن العناصر نفسها غير ضارَّة على الإطلاق. فخطورة هذه المادة تأتي من شكل هيكَلِها النانوي. وتظهر لدَينا صورة من مِجهر إلكتروني لألياف أسبست الكروسيدوليت في شكل ١٤-١١ ستُلاحظين أنها تتكوَّن من مجموعة من الألياف الدقيقة لا يَزيد سُمكها على ١٠٠ نانومتر. وهذه الألياف مُستقرَّة للغاية حتى إنها عندما تدخُل إلى الرئتين، يُمكنها البقاء فيها لأكثر من عِشرين عامًا. وبمرور الوقت، تُسبِّب الألياف الصغيرة تهيُّج نسيجِ الرئتين وتَضرُّرَه، مِمَّا قد يؤدي إلى الإصابة بمرض السرطان وغيره من الأمراض.

لهذا السبب الأسبستوس ضارٌّ للغاية؛ فالضَّرَر لا يأتي من العناصر المكوِّنة للمادة، إنما من شكل المادة، المتمثِّل في الألياف الدقيقة المستقرَّة. ربَّما تُلقي تجربتنا مع الأسبستوس الضوء على أهمِّ جانب من تطوير تكنولوجيا النانو، وهو أنَّ المادة لا بُدَّ أن تكون غير ضارَّة أو لا بدَّ لها أن تذوب فتتحوَّل إلى شيءٍ غير ضار، هذا إذا كانت ستُستخدَم داخل الجسم. علاوةً على ذلك، جميع المواد الصناعية تَصِل في النهاية بشكلٍ أو بآخر إلى البيئة؛ ولهذا لا بُدَّ من اتِّخاذ احتياطات مُماثِلة في حالة الاستخدامات غير الطبية للمواد النانوية.

إنَّ الانحلال واحدٌ من السِّمات المميِّزة لكثيرٍ من العمل الذي يفعله كثيرٌ مِنَّا في مجال تكنولوجيا النانو. وقد لا تكون له أهمية كبيرة فقط إذا كُنَّا نُريد وضْع كمية صغيرة للغاية من المادة النانوية داخل رقاقة حاسوبية، ولكن إذا كان الغرَض نشر المادة على أحد الأسطُح في شكل ألواحٍ شمسية، أو إذا كان الغرَض دمجُها في دهانات وبلاط الأسقُف كما



شكل ١٤-١١: ألياف نانوية لمعدن كروسيدوليت الطبيعي؛ أحد أكثر معادن الأسبستوس سُمِّيَّة على الإطلاق. (المصدر: دابليو إي لونجو، وإم دبليو ريجلر، وجيه سليد، دورية كانسر ريسيرش، ١٩٩٥، العدد ٥٥، ٢٢٣٢–٢٢٣٥.)

في حالة الأسبستوس، فعلينا في الحقيقة، تَوخِّي الحذَر عند التعامُل مع المادة والتخلُّص منها. يُمكِننا بخلاف ذلك وضع القدرة على التدمير الذاتي داخل موادِّنا النانوية بعد إتمام مهامِّها. وعليه بالنسبة لنا نحن العاملين في مجال تكنولوجيا النانو، لا تقلُّ أهمية التفاعُلات الكيميائية للمادة عن مُكوِّناتها الكيميائية.

بالإضافة إلى رواية «رحلة رائعة»، ألَّف كاتب الخيال العِلمي، إسحاق أزيموف سلسلة من القصص القصيرة حول الرُّوبوتات المستقبَلية. تحدَّثَ في سلسلة «أنا، روبوت» عما أسماه «القوانين الثلاثة لعلم الإنسان الآلي» ليُحدِّد بها القواعد التي على جميع الروبوتات اتِّباعها. فقد أُدمجت هذه القواعد، التي كان أولها أنه «على الروبوت ألا يَجرَح إنسانًا أو يسمَح بتعرُّض إنسانٍ للأذى، بسبب عُطلٍ ما فيه.» في البرمجة الأساسية لكل روبوت. اختلف كثير من الناس في حلِّ مسألة طريقة ضبط تكنولوجيا النانو بحيث نُقلِّل إلى الحدِّ الأدنى التأثيرات الضارَّة غير المقصودة لهذا المجال الجديد للغاية.

(١١) قوانين الروبوتات النانوية

أعتقِد أنَّ ثمَّة مجموعة من القواعد لا بُدَّ من دمجها في البرمجة الكيميائية لكلِّ روبوت نانوي.

(١) لا بُدَّ ألَّا يَنسخ الجهاز نفسه ذاتيًّا في بيئتِهِ المضيفة.
(٢) لا بُدَّ للجهاز أن يَتحلَّلَ في بيئته المضيفة.
(٣) لا بُدَّ أن تكون نواتج التحلُّل غير ضارة للبيئة المضيفة عند التركيزات التي تُنتَج فيها.

لاحظي أن مُصطلَح «غير ضارٍّ» مُصطلَح شديد الصُّعوبة في تعريفه. فإذا طرحتِ سؤالًا «هل ثاني أكسيد الكربون غير ضار؟» فإن مُعظم الناس سيُجيبون بنعم. فأنتِ تُخرجين ثاني أكسيد الكربون عند التنفُّس، وتحتاجه النباتات لتعيش وتنمو. إلا أنَّ الحيوانات أو البَشَر يَختنقون إذا وُجِدوا في مكانٍ به تركيز عالٍ من ثاني أكسيد الكربون، وأصبحنا الآن نجِد أنَّ حدوث زيادة بسيطة للغاية في تركيزات ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي يُمكنها تغيير مناخنا. سيكون من الصعب برمجة قانون أزيموف الأول للروبوتات في هيكل نانوي؛ لأنَّ الجهاز لا يكون مُتطوِّرًا بدرجةٍ كافية تُمكِّنه من التمييز بين ما هو الضار وغير الضار لمضيفِه (حتى نحن البشر نجِد صعوبةً في التعامُل مع هذا المفهوم). من الواضح أن تركيز الأجهزة النانوية في غاية الأهمية؛ ولهذا أُفضل أن نَبني الأجهزة بأنفسنا بدلًا من السماح لها بتكرار نفسها دون تدخُّل مِنَّا، مثل الفيروس. يجِب أيضًا أن نعرِف طبيعة «البيئة المضيفة» (شخص، أو بُحيرة، أو مبنى ... إلخ)، وكيف

يُمكِن تعرُّضها للأذى بسبب التكنولوجيا. هل يُمكنكِ التفكير في بعض القواعد الإضافية لتُطبِّقها على روبوتات النانو؟

أودُّ أن أُنهي حيث بدأتُ مع الصورة المقتبَسة من كتاب «عودة القط ذي القُبَّعة!» في شكل ١٤-١. وسبب أهمية هذه الصورة في وَصْف تكنولوجيا النانو يَرجِع إلى أنها تُوضِّح جوهر ما نُحاول فعله. فقد حسِبنا أن طول أصغر قطٍّ في أصغر قُبَّعة يَبلغ ٢٥ نانومترًا فقط. لكن أهمية الأمر لا تكمُن في جعل هذا القط صغيرًا، بل علينا أن نُعطيه عينَين، وأنفًا، وفمًا ويَدين حتى يستطيع فِعل الأشياء التي تفعلها القِطط الكبيرة. تهدُف تكنولوجيا النانو إلى تطوير هذه الأدوات؛ بمعنى إنشاء أجهزة تشغيلية أصغر بملايين المرَّات من القط.

حسنًا، أرى أني استرسلتُ في الأمر، فحتى الآن كانت هذه أطول رسالة أكتُبها على الإطلاق (حتى في ظلِّ حقيقة أنَّني أنتمي لجيلٍ أعتاد كتابة الرسائل الطويلة بين الحين والآخر). بالطبع لكِ مُطلَق الحرية في مُشاركة هذه الرسالة مع أيٍّ من أصدقائك قد يكون مُهتمًّا بالأمر. واحرِصي على أن تَمُرِّي بمكتبي لنتحدَّث معًا، في حال أردتِ مِنِّي المزيد من المساعدة.

مع أطيب التمنيات

مايك سيلور

شكر وتقدير

يَشكر المؤلف جيتفون تشونج، ودانيل إي مورس، ولو جو، وسارا إم تشينج، ومانويل إم أوروسكو، وميلاني إل أوكس، وجوردون إم ميسكلي على مُساهمتهم وتعليقاتهم.

قراءات إضافية

Color images of the figures shown in this chapter are available at http://sailorgroup.ucsd.edu/research/images.html.

Austin, R. H.; Lim, S.-F. The Sackler colloquium on promises and perils in nanotechnology for medicine. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2008, *105*, 17217–17221.

Feynman, R. P. There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics. A transcript of the classic talk that Richard Feynman gave on December 29, 1959, at the Annual Meeting of the American Physical Society. 1959. Available at http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html.

Goodsell, D. S. *Bionanotechnology: Lessons from Nature*, Wiley-Liss, Hoboken, NJ, 2004.

Park, J.-H.; Maltzahn, G. A. V.; Zhang, L.; Schwartz, M. P.; Bhatia, S. N.; Ruoslahti, E.; Sailor, M. J. Magnetic iron oxide nanoworms for tumor targeting and imaging. *Advanced Materials* 2008, *20*, 1630–1635.

Ratner, M. A.; Ratner, D. *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ, 2003.

Rubahn, H.-G. *Basics of Nanotechnology*, 3rd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2008.

Sailor, M. J.; Link, J. R. Smart dust: Nanostructured devices in a grain of sand. *Chemical Communications* 2005, 1375–1383.

Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. Semiconductor crystallites—A class of large molecules. *Accounts of Chemical Research* 1990, *23*, 183–188.

Wilson, M. *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL, 2002.

الجزء الرابع

الكيمياء والطاقة

الفصل الخامس عشر

حلول الكيميائيين لمشكلات الطاقة

بينيلوبي جيه برازرز
جامعة أوكلاند

وُلِدت بيني برازرز ونشأتْ في أوكلاند، بنيوزيلندا، وحصلتْ على درجتَي البكالوريوس والماجستير (مع مرتَبة الشرف) في العلوم في تَخصُّص الكيمياء من جامعة أوكلاند في عام ١٩٧٩، ومُنِحَت زمالة مؤسَّسة فولبرايت وغادرتْ مُتوجِّهةً إلى جامعة ستانفورد لبدء دكتوراه في الكيمياء تحت إشراف البروفيسور جيم كولمان. تمحوَرتْ أطروحة الدكتوراه خاصَّتها، والكثير من أعمالها البحثية اللاحقة، حول كيمياء مُركَّبات البورفيرين، وفي عام ١٩٨٦، عادت إلى أوكلاند وأمضَت عامَين تعمل زميلة ما بعد الدكتوراه مع البروفيسور وارن روبر في قِسم الكيمياء، آخِذة في التركيز على الكيمياء العُضوية الفلزِّية. وفي عام ١٩٨٨، تولَّتْ منصِبها الأكاديمي الحالي في جامعة أوكلاند ورُقِّيَت إلى درجة أستاذ في عام ٢٠٠٩. وكانت عالِمة زائرة في مُختبَر لوس ألاموس الوطني (أعوام ٢٠٠٣ و٢٠٠٥ و٢٠٠٧) وأستاذًا زائرًا في جامعة كاليفورنيا في ديفيز (عام ١٩٩٣)، وجامعة هايدلبرج (عام ٢٠٠٣)، وجامعة بورجندي (عامي ٢٠٠٤ و٢٠٠٦).

ومُنِحَت جائزة فولبرايت لكبار الباحثين لزيارة مُختبَر لوس ألاموس الوطني في عام ٢٠٠٧. وهي عضو في مجلس تحرير دورية «الاتصالات الكيميائية». وتجمع أبحاثها الحالية بين اهتماماتها في كيمياء البورفيرين، وعناصر المجموعة الرئيسية، والكيمياء العضوية الفلزية؛ إذ تبحَث في كيفية استخدام رابطتي البورفيرين والكورول لتعديل كيمياء عناصر مثل البورون والبزموث.

عزيزتي أنجيلا

لقد سُررتُ بِلقائك عند زيارتي لجامعة كاليفورنيا، بمدينة سان دييجو لإعطاء حلقة دراسية قبل بضعة أشهر. أعتقد أن فكرة دعوة اثنين من طلَّاب البكالوريوس لتناوُل الغداء مع المتحدِّث هي فكرة عظيمة. أحد أكثر الأمور التي أستمتِع بها بشأن زيارة جامعات أخرى هي فُرصة لِقاء الطلَّاب. كذلك أثار إعجابي تذكُّرُك لي؛ أعتقد أن عضوات هيئة تدريس الكيمياء من النساء لا يَزَلْنَ، للأسف، يتَّسِمن بالنُّدرة نوعًا ما. وربما ساعد ذلك الأمر، إلى جانب لهجتي النيوزيلندية، في تذكُّرِكِ لي. آمُل أن يغدو وجود النساء في هيئة تدريس الكيمياء أمرًا مفروغًا منه، بحلول الوقت الذي تكونين فيه في مُنتصَف مسيرتك المِهنية المستقبَلية.

لقد طرحتِ مجموعةً من الأسئلة المثيرة للاهتمام حول الاستدامة في رسالتك بالبريد الإلكتروني الشهر الماضي، ووعدتُ بأن أُخبركِ أكثر قليلًا عن بعضٍ مِمَّا أقوم به من عمل. والآن بعد أن انتهتْ عطلتي الصيفية، لديَّ وقتٌ للجلوس والكتابة. العطلة الصيفية، هنا في نيوزيلندا، تعني شهرَي ديسمبر ويناير، وقد قضيتُ شهر ديسمبر وعطلة العام الجديد وأنا مُخيِّمة على الشاطئ مع عائلتي. ذكرتِ أنكِ كُنتِ تُحبِّين التخييم مع أسرتك في فترة نشأتكِ؛ ومن ثَمَّ اعتقدتُ أن ذلك قد يكون سياقًا جيدًا لبدءِ الحديث عَمَّا يُهمُّني.

مباشرةً قبل ذَهابي لقضاء الإجازة، حضرت مؤتمر «الاستدامة في العلوم والهندسة» هنا في أوكلاند، وكان موضوع الملتقى هو الكيفية التي سيُساعِد بها عمل العلماء والمهندسين على خلق مُستقبل مُستدام؛ لذا كانت تلك الأفكار تدور في ذهني ونحن نشرَع في رحلة التخييم. فالتخييم عبارة عن نوعٍ من العطلات التي تتَّسِم بالانخفاض الكبير في التكنولوجيا وبالاستدامة (ما دمت تقوم به في خيمة، وليس في سيارة استجمام ضخمة)، ولكن تلك الأفكار أوصلتْني إلى التساؤل عن الكيفية التي قد تختلف بها الأمور في مُستقبَلٍ مُستدامٍ استدامةً حقيقية، والكيفية التي سيُساعدنا بها الكيميائيون مثلي (ومثلك أنت أيضًا، إذا تبيَّنَ أنه شيء يُثير حماستك) في تحقيق ذلك.

بدأنا رحلتنا بالقيادة عدَّة ساعات إلى الشاطئ، وكانت سيارتنا مُحمَّلة بأربعةٍ مِنَّا وبجميع الأدوات. سيارة؛ أيْ بنزين، أيْ وقود أحفوري، أيْ ثاني أكسيد الكربون. يا للعَجب! تلك بداية سيئة. نصَبْنا الخيمة (المصنوعة من النايلون)، ونفَخْنا المراتِب الهوائية (المصنوعة من الفينيل)، ورتَّبْنا مُبرِّداتنا وأثاث مخيَّماتنا (المصنوع من الألومنيوم والمزيد من البلاستيك والأنسجة الاصطناعية). تلك حمولة أخرى من المواد التي مصدرُها

في الأساس من الوقود الأحفوري، باستثناء الألومنيوم، لكنها تستلزم قدرًا هائلًا من الكهرباء لإنتاجها. إننا مُجهَّزون على نحوٍ مُريح جدًّا بمَوقد مُخيَّم وفانوس يَعملان بالغاز للطهي والإضاءة. يا إلهي! المزيد من الوقود الأحفوري، والمزيد من ثاني أكسيد الكربون!

إذن ما الذي نحتاجه لقضاء عطلة أكثر استدامة في المخيَّمات؟ نحتاج إلى مصدر طاقة أفضل من أجل الوقود؛ للتنقُّل، والطهي، والإضاءة، ولإنتاج معادن مثل الألومنيوم؛ ونحتاج أيضًا إلى مواد أفضل (بلاستيك وأنسجة) للأدوات التي نستخدمها. يجِب أن تأتي المواد من مصدر مُستدام، ويجِب أن تكون قابلةً لإعادة التدوير أو أن تتحلَّل إلى نواتج غير ضارَّة بمُجرَّد انتهاء عُمرها الافتراضي (كم عدد مَن تعرِفُهم مِمَّن يمتلِكون مرائب سيارات مليئة بأدوات تخييم قديمة وتالفة؟) ربما أيضًا ستكون المواد «ذكية» بما يَكفي للقيام بأكثر من وظيفةٍ واحدة في نفس الوقت؛ تخيَّل لو أنَّ نسيج الخيمة يُمكن أن يَجمع طاقة ضوء الشمس وتحويلها إلى كهرباء، بجانب حمايتك من الرياح والأمطار. تلك إذن تحدِّيات كبيرة بالفعل؛ وذلك فقط فيما يتعلَّق برحلة تخييم مُنخفضة التكنولوجيا! تخيَّل إذا طرحت نفس النوع من الأسئلة حول مُبادراتٍ أكثر تعقيدًا؛ السفر بالطائرة، مركز تسوُّق وكل ما يحويه، مصنع، منجم للحديد؛ سيُمكنك أن ترى أن قضايا الاستدامة كبيرة، وصعبة، وذات أهمية حيوية.

(١) الطاقة: الكيميائيون يَمتلِكون حلولًا

لقد تطرَّقتُ إلى موضوعَين رئيسيَّين فيما يتعلَّق بعُطلة التخييم المِثالية والمستدامة خاصَّتي، وهما: الطاقة، والمواد. أعتقِد أنني سأتَحدَّثُ عن المواد في وقتٍ آخَر، وسيكون أغلب حديثي هنا عن الطاقة. أعتقِد اعتقادًا راسِخًا أن حلول مشكلات الطاقة في العالم سوف يُقدِّمها بالأساس الكيميائيون (بمُساعدة العلماء والمهندسين الآخرين بجميع صنوفهم، لكن أشكال التقدُّم الجوهرية ستكون في الكيمياء). سأَستغرِقُ بِضع دقائق للدفاع عن وجهة النظر تلك، ثم سأُحدِّثكِ قليلًا عن نَوع الكيمياء الذي أقوم به، وأخيرًا سأُبيِّن بعض الطُّرُق التي قد تكون مُفيدة في مُعالجة مُشكلات الطاقة.

من بين مصادر الطاقة المستدامة حقًّا؛ كالطاقة الشمسية، وطاقة الرياح، والطاقة المائية، والطاقة الحرارية الأرضية، وطاقة المدِّ والجزر، حاليًّا تُعَدُّ الطاقة الشمسية الناتجة مُباشرةً من ضوء الشمس هي الطاقة الواعِدة أكثر من غيرها؛ فالمصادر الأخرى ليست مُوزَّعة بالتساوي في أنحاء المعمورة، وبعضها يحتاج إلى بِنية تحتية ضخمة. كل عام،

تُوفِّر الشمس طاقةً مجَّانية تمامًا تزيد ١٠٠٠٠ مرة عمَّا يَستهلكه سُكان العالم حاليًّا. وبالطبع، لكي تكون الطاقة الشمسية قابلة للاستخدام، نحتاج إلى تحويلها إلى صورة مُيسَّرة الاستخدام، وعادةً ما يكون ذلك في صورة طاقة حرارية أو كهرباء. تَستخدِم الطاقة الشمسية الحرارية طاقة ضوء الشمس لرفع درجة حرارة مادة ركيزةٍ ما؛ عادةً ما تكون سائلًا. يُمكِن أن يكون السائل هذا هو الماء (كتسخين حمَّامات السباحة أو تسخين مياه المنازل)، أو سوائل أخرى يُمكِن تسخينها لدرَجاتٍ أعلى باستخدام تصميمات أكثر تطوُّرًا، ثم تُحَوَّل الطاقة الحرارية إلى كهرباء.

على النقيض من ذلك، تُحَوِّل الخلايا الكهروضوئية الشمس مُباشَرة إلى كهرباء عن طريق إحداث تغيُّر كيميائي في المادة التي تمتصُّ ضوء الشمس. والتساؤلات حول كيفية حثِّ هذا التغيُّر الكيميائي، وكيفية جمع التيار الكهربائي، وكيفية فهم المواد التي يُمكن استخدامها، وكيفية جعل العملية أكثر كفاءة؛ كلها في الأساس أسئلة كيميائية، وسوف تتطلَّب من الكيميائيِّين الإجابة عليها. الكيميائيون هم العلماء الذين لديهم الفهم الأعمق للخطوة الرئيسية الأولى، وهي التغيُّر الكيميائي الذي يُنتِج إلكترونًا حرًّا يُؤخَذ في هيئة تيار كهربائي، وهم الذين يَمتلكون المهارات اللازمة لتصميم وتخليق الجُزيئات والمواد ذات الخصائص الصحيحة تمامًا لتحقيق القدْر الأكبر من الكفاءة لهذه العملية. وباستخدام أدوات مجال الكيمياء الخضراء الناشئ، يُمكِن للكيميائيين أيضًا التأكُّد من عدم تكرار أخطاء الماضي وأن الأنظمة الجديدة التي يُصمِّمونها ستَستخدم موادَّ وعملياتٍ مُستدامة.

يُمكن استخدام التغيُّرات الكيميائية التي تحدُث عند امتصاص ضوء الشمس في توليد الكهرباء، التي يُمكن استخدامها مُباشَرةً كمصدر للطاقة. ومن الأمثلة على ذلك سيارة تعمل بالطاقة الشمسية تحتوي على مُجَمِّعات على السقف تُحوِّل ضوء الشمس إلى طاقة كهربائية، تُخَزَّن في بطاريات، والسيارة نفسها تعمل بالبطارية. هذا النوع من التكنولوجيا مُمكِن بالفعل، على الرغم من كفاءته المتدنِّية؛ حيث إنَّ حوالي ١٠٪ فقط من الطاقة الشمسية القادمة يُمكِن التقاطها وتحويلها. وعلى نطاق أوسع، يمكن استخدام الكهرباء لِصفاة الألومنيوم، التي تُنتِج المعدن المستخدَم لصُنع أعمدة خيامنا وأثاث مُخيَّماتنا. وثمَّة تطبيق أكثر مُستقبَليةً هو خيمة ذكية مصنوعة من نسيج مطلي بمادة مَرِنة أيضًا يجمِّع الطاقة الشمسية ليُولِّد الكهرباء لشحن البطاريات، التي يُمكن استخدامها للإضاءة (وحتى الصوت؛ صِل الآي بود الخاص بك بخيمتك). لكن هذه تكنولوجيا مُستقبَلية وستتطلَّب من الكيميائيين ابتكارها. سننظُر في الكيفية التي يُمكن

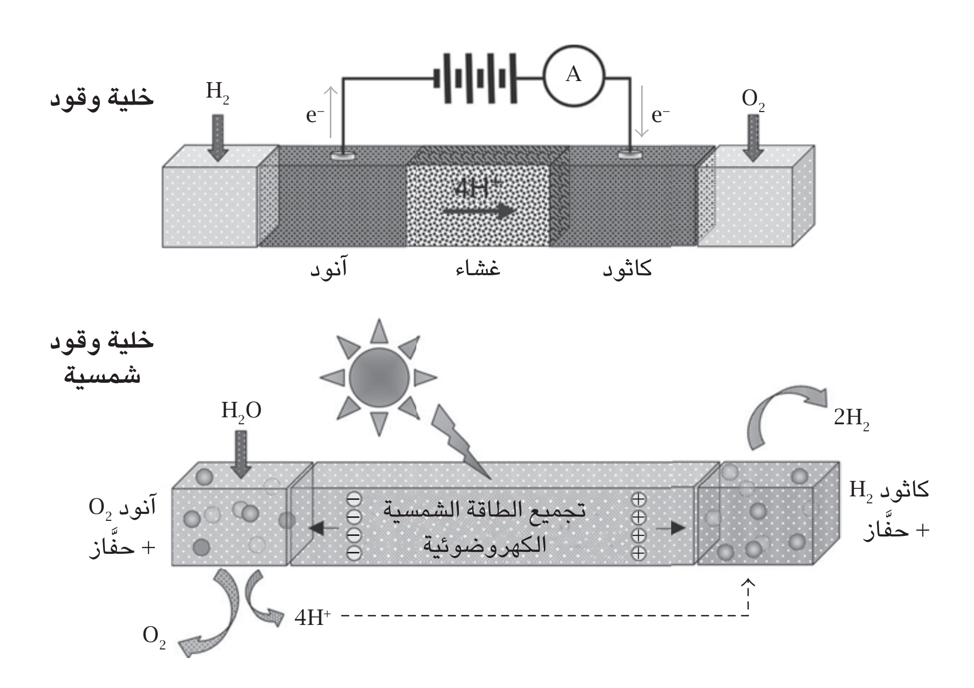
بها القيام بهذا بعد قليل، ولكنْ في الوقت الحالي، سنَبحث في استخدامٍ آخَر للكهرباء الناتجة عن ضوء الشمس.

(٢) ضوء الشمس + ماء = هيدروجين؟

ثَمَّة طريقةٌ أخرى لاستخدام الطاقة الشمسية هي بحث تفاعُلٍ كيميائي ماصٍّ للطاقة لإنتاج وقودٍ جديد. المثال التقليدي لهذا هو انشِطار الماء. يتكوَّن الماء، المعروف لدى الكيميائيين باسم H_2O، من ذرَّات أكسجين وهيدروجين. وكعناصر صِرفة، فهي موجودة في صورة غازَيِ الهيدروجين والأكسجين. الهيدروجين مادَّة شديدة القابلية للاشتعال (تذكر تلك الصور القديمة من أوائل القرن العشرين لمناطيد تَنفجِر). عند الاشتِعال، يتفاعَل خليط من الهيدروجين والأكسجين تفاعُلًا طاردًا للحرارة (مُطلِقًا الكثير من الطاقة الحرارية) ويُشكَّل الماء كناتجٍ لهذا التفاعُل. هذا التفاعُل هو تفاعُل كيميائي «مُنتج للطاقة»؛ بعبارةٍ أخرى، هو تفاعُل باعِث للطاقة. التفاعُل العكسي، وهو انشِطار الماء، لتكوين الهيدروجين والأكسجين، هو تفاعُل كيميائي «ماص للطاقة»، وهو ما يعني أن علينا إضافة الطاقة لتحقيقه. نعلم بالفعل أنه يُمكن القيام بهذا؛ باستخدام الكهرباء مصدرًا للطاقة مع عامل حفَّاز (شكل ١٥-١). يُنشئ العامل الحفَّاز مسارًا لحدوث التفاعل ولكنه لا يُستنْفَد في التفاعُل. ومع ذلك، فإن أفضل عامل حفَّاز في الوقت الحالي هو معدن البلاتين، وهو مُكلِّف ونادر نسبيًّا، فمع أنه يُمكن استخدامه على نطاقٍ ضيق، فقد لا يكون استخدامه على نطاقٍ واسع حقًّا عمليًّا أو مُيسَّرًا من حيث التَّكلفة.

(٣) الهيدروجين: وقود للمستقبل

ما السبب وراء كون هذه العملية بهذا القدْر من الأهمية؟ يتَّسِم الماء بوَفْرته على هذا الكوكب، كما أنه آمِن، وغير سام، وضروري للحياة. والأمر الذي يَكتسي بالقدر ذاته من الأهمية هو أنه أيضًا مُتجدِّد. إذا كان لدَينا مصدر طاقة مجاني (ضوء الشمس) يُمكن استخدامه لدفع التفاعُل الماصِّ للطاقة لتكوين الهيدروجين والأكسجين من الماء، إذن فقد خزَّنَّا الطاقة على نحوٍ فعَّال في الروابط الكيميائية في غازي الهيدروجين والأكسجين. إذا تحكَّمنا بعناية في التفاعُل العكسي المنتِج للطاقة لغاز الهيدروجين مع غاز الأكسجين حتى نتمكَّن من استخدام الطاقة التي يجري تحريرها، فإنَّنا في الأصل نستخدم الهيدروجين



شكل ١٥-١: خلية وقود شمسي تَستخدِم طاقة ضوئية لدفع التفاعُل مُنتِجةً الهيدروجين والأكسجين من الماء. خلية وقود تستخدِم التفاعُل الذي يدمج الهيدروجين والأكسجين لتكوين الماء لإنتاج طاقة كهربائية. (مُقتبَسٌ من كتاب «إمداد الكوكب بالطاقة: التحديات الكيميائية في استخدام الطاقة الشمسية» بقلم كلٍّ من إن إس لويس ودي جي نوتشيرا. أعمال الأكاديمية الوطنية للعلوم بالولايات المتحدة الأمريكية ٢٠٠٦، ١٠٣، ١٥٧٢٩–١٥٧٣٥.)

كوقود. الأكسجين، المادة المتفاعِلة الأخرى، مُتاح بسهولة في الغلاف الجوي. المنتَج الثانوي الوحيد هو الماء — وهو منتَج ثانوي آمِن، وغير سَامٍّ وضروري للحياة — فلا تُوجَد مواد هيدروكربونية مُتطايِرة ولا مواد مُضافة للوقود، ولا غاز ثاني أكسيد كربون ناتج، ولا نفاد الوقود الأحفوري. الأمر يبدو وكأنَّهُ حُلم؛ وهو حُلم يُراوِدُ كثيرًا من الناس بالفعل. استخدِم طاقة ضوء الشمس لتوليد الكهرباء؛ ثُمَّ استخدِم الكهرباء لإنتاج الهيدروجين

من الماء؛ استخدِم الهيدروجين كوقود عن طريق إعادة دمجه بالأكسجين لتحرير الطاقة؛ وأنتج الماء، الذي يُمثِّل المنتج الثانوي الوحيد.

بالطبع، لو كانت عملية بسيطة، لكانت قد أُجرِيَت بالفعل. لقد ذكرتُ الحاجة إلى عاملٍ حفَّاز أرخص ومُتاح بمزيدٍ من اليُسر للخطوة اللازمة لإنتاج الهيدروجين والأكسجين من الماء. وفي الآونة الأخيرة، كان ثَمَّة إنجاز مُثير على يد الكيميائيين في معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا الذين اكتشفوا أن أوكسيد الكوبالت يُمكِنه القيام بالمهمَّة. يُوجَد أيضًا الكثير من الأبحاث التي تُجرى على المفاعِل الذي يحدُث فيه تفاعُل الهيدروجين والأكسجين المتحكَّم به، والمعروف باسم خلية الوقود؛ حيث يُعاد تحويل الطاقة التي يُحرِّرها تفاعُل الهيدروجين والأكسجين في خلية الوقود إلى كهرباء. هذا الأمر يَتطلَّب أيضًا عاملًا حفَّازًا (مُجدَّدًا، عادةً ما يكون البلاتين). يُوجَد بالفعل أمثلة على مَرْكَبات مُستخدَمة تعمل بالهيدروجين، ولكنَّها ليست تكنولوجيا سائدة بعد، بالإضافة إلى أن الهيدروجين الذي تستخدمه تلك المَرْكَبات يأتي من الوقود الأحفوري.

(٤) عندما لا يكون خزَّان الوقود مُخصَّصًا للجازولين: تخزين الهيدروجين

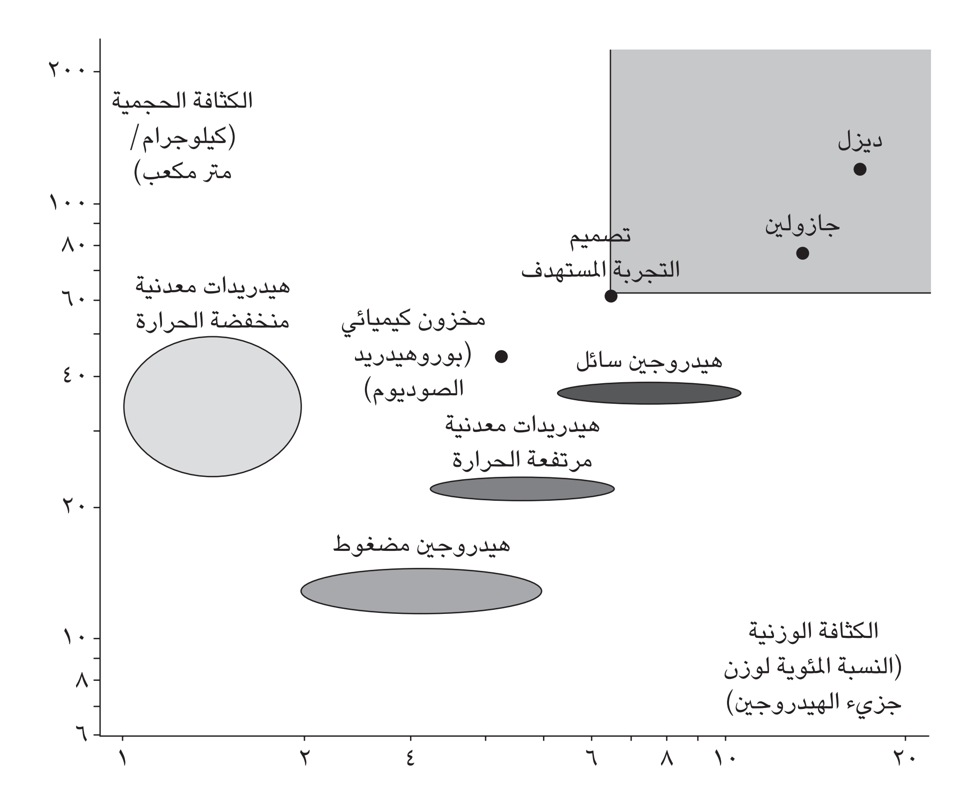
كما أوضحتُ أعلاه، فإنه على الرغم من أن تكنولوجيا صنْع الهيدروجين من الماء — باستخدام الكهرباء وخلايا الوقود لإحداث تفاعُل الهيدروجين مع الأكسجين لإنتاج الماء والكهرباء — معروفةٌ بالفعل، فلا يزال يُوجَد بعض التحديات الكبيرة التي يَتعيَّن التصدِّي لها قبل أن نتمكَّن جميعًا من قيادة سيارات تعمل بالهيدروجين. بدايةً، لنُفكِّر في كيفية عمل البنزين. في الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط، يكون البنزين سائلًا يُمكِن سَكبُهُ أو ضخُّه. يُمكنك أن تَنزِع غطاء خزان وقود سيارتك ولن يتسرَّب البنزين كله. وهو يُخزَّن على نطاق واسع (يتراوَح بين مصافي التكرير ومحطات البنزين) ويُمكن نقلُه بسهولةٍ إلى وحداتٍ أصغر للتخزين بالقُرب من مَوضع استخدامه (خزَّان الوقود في سيارتك). كيف سيَتناسَب هذا مع الهيدروجين؟ إذا تمعنَّا أكثر قليلًا في خواصِّ الهيدروجين، نُدرِك أنَّ المسائل المتعلِّقة بتخزين الهيدروجين تختلِفُ اختلافًا كبيرًا عن تلك الخاصَّة بالبنزين، وهناك بعض المسائل الكُبرى التي يَتعيَّن حلُّها قبل أن يكون بوُسعنا التوقُّف بسهولةٍ في «محطة هيدروجين» لملء خزَّان الوقود.

الهيدروجين مُختلِف للغاية عن البنزين؛ فهو خفيف الوزن (عنصر الهيدروجين H هو أخف ذرَّة في الجدول الدوري)، وهو غاز مُتفجِّر يجِب تخزينه والتعامُل معه تحت

ضغط. للمقارنة بشكلٍ أفضل بين خصائص البنزين والهيدروجين، يلزَمُنا الإلمام بمسألة كثافة الطاقة؛ وهي مقدار الطاقة المخزَّنة في نظامٍ مُعيَّن أو منطقةٍ مكانيةٍ ما لكلِّ وحدة حجم، أو لكل وحدة كتلة. يَمتلِك الهيدروجين كثافة طاقة لكلِّ كتلة وحدة أعلى مِمَّا يَمتلِك البنزين، ولكن بكثافة طاقة أقلَّ لكلِّ وحدة حجم (شكل ١٥-٢). بعبارة أخرى، يَحتوي كيلوجرام الهيدروجين على طاقة مُخزَّنة أكثر ممَّا يَحتوي كيلوجرام من البنزين، لكنَّنا نحتاج إلى حجمٍ أكبر بكثير لتخزين كيلوجرام من الهيدروجين. هذا يَعني أن خزَّانات الهيدروجين يجِب أن تكون كبيرة الحجم، وأن معدَّات الضغط (استحضر في ذاكرتك الخزَّانات المصنوعة من الصُّلب غير القابل للصدأ) غالبًا ما تكون ثقيلةً جدًّا؛ مِمَّا يعني أنه من أجل حمْل الهيدروجين المخزَّن في صورة غازية على مَرْكَبة، فإن نسبةً مُعيَّنة من طاقة الهيدروجين تُستخدَم في التحرُّك بمعدَّات التخزين.

هل يُوجَد بدائل؟ تذكَّري أنه ليس علينا أن نُفكِّر فقط في كثافة طاقة الصور المختلِفة من الهيدروجين، وإنما أيضًا في تكاليف الطاقة الأخرى التي قد تكون ذات صِلة. فكل تَكلِفة طاقة إضافية في النظام تُقلِّل من كمية الطاقة المتاحة للاستخدام النهائي. على سبيل المثال، يَتطلَّب الهيدروجين المَضغوط طاقة لتشغيل الضاغط. وعلى الرغم من أنه سيَنتج عن الضغط الأعلى كثافةٌ أعلى للطاقة، فإنَّ طاقةً أكثر ستُفقَد في إجراء الضغط. الهيدروجين السائل هو حلٌّ مُمكِن، ولكن يجِب تبريد الهيدروجين إلى سالب ٢٥٣ درجة مئوية (٢٠ كلفن) من أجل تسييلِه، وهو ما يتطلَّب الكثير من الطاقة، وتخزينه في خزَّانات باهظة الثمن ومعزولة جيدًا. وحتى عندئذ، تظلُّ كثافة الطاقة للهيدروجين السائل أقلَّ بأربع مرَّاتٍ مِمَّا هي عليه في البنزين: في الواقِع يُوجَد هيدروجين في لتر البنزين (١١٦ جرام هيدروجين) أكثر بحوالي ٦٤٪ مِمَّا يُوجَد في لتر من الهيدروجين السائل الصافي (٧١ جرام هيدروجين).

وإذا كان ثمة كثافة طاقة حجمية أعلى في البنزين (الذي هو عبارة عن كربون هيدروجيني يَحتوي على كربون وهيدروجين) أكثر مما يُوجَد في الهيدروجين السائل الصافي، فيُمكِننا إذن النظر في أنواعٍ أُخرى من المركَّبات الكيميائية كمواد تخزين للهيدروجين. يجِب أن تحتوي هذه المركَّبات على عناصر خفيفة الوزن (حتى تظلَّ نسبة الهيدروجين عالية نسبيًّا) وأن تكون على نحوٍ عكسي قادرة على إطلاق الهيدروجين. على سبيل المثال، الهكسان C_6H_{14} والأوكتان C_8H_{18} هما مُرَكَّبين هيدروكربونيين يُشبِهان مُكوِّنات البنزين ويَحتوِيان على الهيدروجين بنسبة حوالي ١٦٪ من وزنهما. ومع ذلك،



شكل ١٥-٢: كثافة الهيدروجين من حيث الحجم والوزن في المواد المحتوية على الهيدروجين. (مُقتبَسٌ من مقال بعنوان: «أهداف تخزين الهيدروجين البعيدة المنال» بقلم آر فان نوردين. مجلة كيمستري وورلد عام ٢٠٠٧، ٤(١٠)، http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2007/October/HydrogenStorageTargetsOutOfReach.asp.)

وضعَتْ وزارة الطاقة الأمريكية أهدافًا (نسبة مئوية حسب الوزن) لتطوير مواد تخزين الهيدروجين المحمولة، والتي تَشمل وزن جميع الحاويات ومكوِّنات منظومة التخزين بالإضافة إلى المادة المحتوية على الهيدروجين ذاتها. الأهداف هي ٦٪ بحلول عام ٢٠١٠ و٩٪ بحلول عام ٢٠١٥. على سبيل المثال، إذا كانت مادة تخزين الهيدروجين ذاتها تحتوي على ١٦٪ من الهيدروجين، ولكن المنظومة اللازمة لتخزين واستخدام ٥ كيلوجراماتٍ من

المركَّب ذاته تَزِن ٥ كيلوجرامات إضافية، إذن يُحسَب محتوى الهيدروجين الكلي على أنه ٨٪. وهذا يَستبعِد استخدام عناصر كيميائية ثقيلة في مواد التخزين أو معدَّات ثقيلة في المنظومة.

يجِب أن يكون المركَّب مُستقرًّا بدرجة كافية للتخزين المتوسِّط الأمد (أي أنه لن يُطلق الهيدروجين قبل الحاجة إليه) لكنه يَجِب أن يكون مُتفاعِلًا بما فيه الكفاية بحيث يُمكنه إطلاق الهيدروجين تحت ظروف مُعتدِلة عندما يَقتضي الأمر. ولن يكون ثَمَّة جدوى لو كان إجراء إطلاق الهيدروجين يتطلَّب الكثير من الطاقة للشروع فيه. أضف إلى الاعتبار أيضًا الوقود المستهلك. لا يُمثِّل الوقود المستهلك مشكلة في حالة البنزين؛ فالبنزين ذاته هو الوقود، وحين يَحترِق بكامله، فإنه يتبدَّد بكامله (يتحوَّل إلى ثاني أكسيد الكربون والماء ويُطلَق في الجو). عندما يكون الهيدروجين هو الوقود ويكون مُركَّب كيميائي هو وسيط التخزين، فحينما يُطلَق الهيدروجين، يبقى المركَّب الكيميائي الجديد الناتج عن فقدان الهيدروجين (الذي يُمثِّل الوقود المستهلَك). ويتعيَّن أن يَمتلك القُدرة على التجدُّدِ (أي إعادة إضافة الهيدروجين) دون تكلِفة طاقة إجمالية عالية. وتبدأ كل علوم الديناميكا الحرارية المِلَّة التي تعلمتها في الكيمياء الفيزيائية في أن تغدو أكثر تشويقًا عندما يكون ثمَّة تطبيقات حقيقية. نحن بحاجة أيضًا إلى التفكير في مسألة إعادة ملء الوقود. في حالة البنزين، فالسُّنة المتَّبعة هي إعادة ملء الخزَّان المحمول على مَتْن المَركبة بالوقود؛ إذ تقود السيارة إلى محطة الوقود، وتضخُّ بعض البنزين في الخزَّان، وتَمضي إلى حال سبيلك. ولكن في حالة منظومة تخزين الهيدروجين، قد تكون إعادة ملء الخزَّان بالوقود خارج المَرْكبة هو الأرجَح. فقد يُقَدَّم وسيط تخزين الهيدروجين الممتلِئ في حاوية. وقد تتضمَّن عملية إعادة ملء الوقود مُبادلة الحاويات المستهلَكة بالمملوءة، وبعد ذلك يُعاد شحن الحاويات المستهلَكة في محطة هيدروجين أو في أي مرفقٍ آخر مُعدٍّ لهذا الغرض.

ما هي العناصر الجيدة المرشَّحة لوسائط تخزين الهيدروجين؟ هذا هو الإطار الذي تُصبح فيه نوعية الكيمياء التي اضطلَع بها مُهمَّة. إنَّ لديَّ اهتمامًا بكيمياء المجموعة الرئيسية. تُوجَد عناصر المجموعة الرئيسية على الجانبَين الأيمن والأيسر من الجدول الدوري (المجموعتان ١ و٢، ومن ١٣ إلى ١٨). يُمكِن أن تكون عناصر المجموعات الرئيسية هي الفلزات، أو اللافلزات، أو أشباه الفلزات (عناصر ذات خصائصَ وسطٍ بين الفلزات واللافلزات). الأهم فيما يخصُّ التطبيق الذي نحن بصدَدِه، أنَّ أخفَّ العناصر هي عناصر المجموعة الرئيسية، مُقارنةً بفلزات مثل الحديد والكوبالت والنيكل والنحاس

والزنك والفضة والذهب، والتي هي عناصر انتقالية، ولكونها أثقل، فهي ليست مُفيدة لتطبيقات تخزين الهيدروجين بنفْس القدْر بسبب مُستهدَفات نسبة الوزن المطلوبة من قبل وزارة الطاقة. يُمكِن لأنواع الوقود الأحفوري (الهيدروجين والكربون) أن تكون مواد تخزين للهيدروجين؛ إذ تَمتلِك كثافة طاقة عالية ولكن ليس لدَيها مسارات طاقة مُنخفِضة من أجل عمَلية الإزالة القابلة للانعكاس للهيدروجين.

ما العناصر التي يُقدِّمها لنا الجدول الدوري بدلًا من الكربون الموجود في الهيدروكربونات؟ العناصر الموجودة مُباشَرةً إلى يسار ويمين الكربون هي البورون والنيتروجين. يُبيِّن لنا الحساب البسيط لإلكترونات التكافؤ أن البورون (ثلاثة إلكترونات) المرتبِط بالنيتروجين (خمسة إلكترونات) له نفس عدد إلكترونات التكافؤ الذي لدى ذرَّتَي كربون (الذي لديه أربعة إلكترونات لكل ذرَّة). لنأخذ، مثلًا، مُركَّبًا هيدروكربونيًّا بسيطًا مثل الإيثان، H_3CCH_3، ولنتخيَّل أنَّنا استبدلنا ذرَّتي الكربون بالبورون والنيتروجين، الأمر الذي من شأنه أن يَنتج عنه مُركَّب مُتساوي الإلكترونات صيغته H_3BNH_3. هذا ليس مُجرَّد افتراض؛ إنه مُركَّب حقيقي يُسمَّى بوران الأمونيا وهو مُكوَّن من البوران (الذي تركيبه BH_3، والذي عادةً ما يُوجَد على هيئة ثنائي وحدات، بتركيب B_2H_6) مع الأمونيا، الذي تركيبه NH_3. بوران الأمونيا هو عبارة عن مادَّة صُلبة بيضاء مُستقرَّة في الهواء تحتوي على نسبة هيدروجين تُعادِل ١٩,٦٪ حسب الوزن، ويذوب عند درجة حرارة تتراوَحُ بين ١١٠–١١٥ درجة مئوية وهو قابل للذوبان في مجموعة من المذيبات الشائعة. الأمر الأكثر أهمية هو أنَّ الإيثان جُزيء غير قُطبي (ثمَّة فرق صغير في السالبية الكهربية بين الكربون والهيدروجين)، بينما رابطة B–N في بوران الأمونيا تكون قُطبية بدرجةٍ كبيرة، وهذا يَفتح مسارات تفاعُل كيميائي لإزالة الهيدروجين.

تحت الظروف الكيميائية الصحيحة، يُفقَد الهيدروجين من بوران الأمونيا. أبسط التفاعُلات (على الورق) هو فقْد ثُنائي هيدروجين H_2 واحدًا من بوران الأمونيا H_3BNH_3 ليُنتِج الأمينو بوران H_2BNH_2، وفقد ثُنائي هيدروجين H_2 ثانيًا ليُنتِج إيمينو بوران HBNH، وأخيرًا فقد ثُنائي الهيدروجين الأخير ليُنتِج نيتريد البورون BN. مُركَّبات الأمينو بوران والإيمينو بوران ونيتريد البورون هي نظائر مُتساوية الإلكترونات لهيدروكربونات الإيثين (الإيثلين H_2CCH_2)، والإيثايين (الأسيتيلين HCCH). ومع ذلك، وعلى العكس من الإيثان والإيثايين، وهما غازان معروفان، لا يُمكِن تحضير نظائر رابطة B–N ومُلاحظتها إلا تحت ظروفٍ شديدة الصَّرامة وتتَّسِم بأنها ذات تفاعُلية كيميائية عالية للغاية. أحد الأمثلة

الأخرى المعروفة لنظير هيدروكربوني يَحتوي على البورون والنيتروجين والهيدروجين هو البورازين $B_3N_3H_6$، الذي له بِنية مُشابهة للغاية للبنزين ولكنه يحتوي على ذرَّات بورون ونيتروجين مُتبادلة محلَّ ذرات الكربون الستِّ التي تُوجَد في البنزين. يتَّسِم نيتريد البورون بأنه مُتساوٍ في عدد إلكترونات الكربون النقي ويُمكن أن يُوجَد، مثل الكربون، في كلٍّ من الأشكال الماسية والشبيهة بالجرافيت (جدول ١٥-١). يتَّسِم نيتريد البورون بأنه صلدٌ جدًّا ويُستخدَم في الأجهزة المقاوِمة للتآكُل، بينما يَمتلِك الشكل الجرافيتي لمعانًا عاليًا ويُستخدم في مُستحضرات التجميل مثل أحمر الشفاه ومساحيق الوجه لمنحها البريق الخاصَّ بها.

جدول ١-١٥: روابط البورون والنيتروجين للهيدروكربونات البسيطة.

المركب الكربوني	الجرافيت الماس	نيتريد البورون	شكل جرافيتي شكل ماسي
ألكان H_3CCH_3		بوران الأمونيا H_3BNH_3	
ألكين H_2CCH_2		أمينو بوران H_2BNH_2	
ألكاين HCCH	H—C≡C—H	بورازاين HNBH	H—B≡N—H
بنزين C_6H_6		بورازين $B_3N_3H_6$	

هذه المركَّبات التي تحتوي على رابطة البورون–النيتروجين هي مِثال جيد على العلاقة بين الكيمياء الأساسية والكيمياء التطبيقية. تركَّز بحثي في كيمياء المجموعة الرئيسية حول تفاعُلات المركَّبات المحتوية على البورون والنيتروجين. سألت أنا وزملائي

أنفسنا عن السبب وراء وجود جُزيئين لهما نفس العدد من الإلكترونات، لكن أحدهما يحتوي على ذرَّات كربون بينما يحتوي الآخر على أزواج من رابطة البورون–النيتروجين، ولهما تفاعُلية كيميائية مُتباينة. عكفْنا على دراسة الجُزيئات ذات الصِّلة بمُركَّبات بوران الأمونيا، والأمينو بوران، والإيمينو بوران، والبورازين في محاولة للإجابة على هذا السؤال وفهم المزيد حول العوامل التي تتحكَّم في البنية الهيكلية وتفاعُل هذه الجُزيئات والعديد من الجُزيئات الأخرى. يُمكن وصف هذا بأنه كيمياء أساسية؛ وأعني بذلك طرْح أسئلة تُساعدُنا على معرفة المزيد عن القوى المحرِّكة الكامنة في العالم الكيميائي. إنَّ البحث عن وسائط جديدة لتخزين الهيدروجين هو مُحاولة حديثة العهد تستنِد إلى عمل الكيميائيين الأساسيِّين وتُطوُّره بغرَض حلِّ مشكلة تطبيقية، وكيفية استخدام طريقةٍ آمِنة وفعَّالة لتخزين الهيدروجين كوقودٍ للمَركبات.

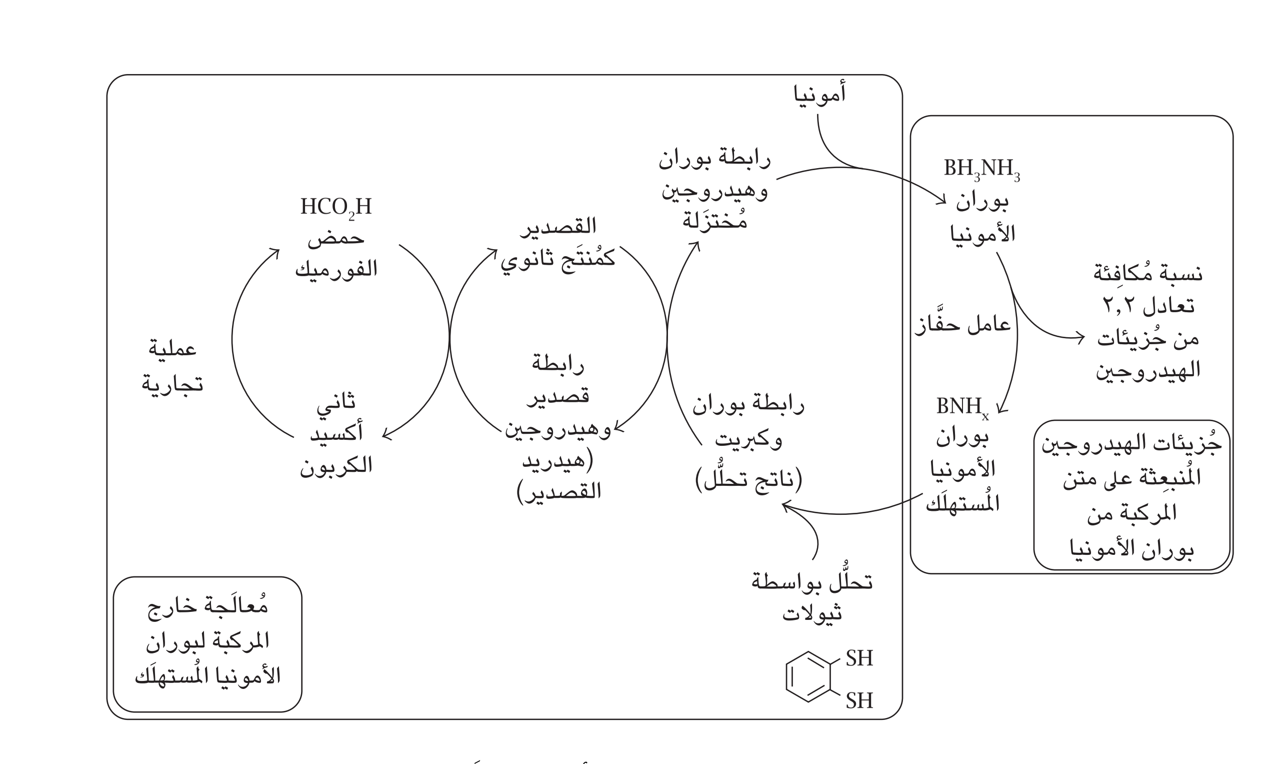
دعنا نعود إلى ما يحدُث عندما تتمُّ إزالة الهيدروجين من مُركَّب بوران الأمونيا وما إذا كان مُجديًا كوسطٍ لتخزين الهيدروجين. ما هي الأسئلة التي نحتاج إلى طرحها؟ كيف نبدأ في إزالة الهيدروجين من بوران الأمونيا؟ ما هي المركَّبات الكيميائية التي تتكوَّن عندما يفقد بوران الأمونيا الهيدروجين؟ ما مِقدار الهيدروجين الذي يُمكِن استخلاصه من بوران الأمونيا؟ كيف يُمكِننا أن نُضيف الهيدروجين إلى بوران الأمونيا حتى يُمكِن أن إعادة تدويره؟ هذا هو كل الجهد الذي يلزم الكيميائيِّين القيام به.

وبما أن بوران الأمونيا لا يَفقِد الهيدروجين تلقائيًّا في درجة حرارة الغرفة، فيجِب بدء العملية، ولكن تذكَّر أنه لكي تكون هذه العملية مُستدامة، يجِب ألا تَستخدِم قدرًا أكثر مما ينبغي من الطاقة، وإذا كان ثَمَّة حاجة إلى مواد كيميائية أخرى، فلا يُمكِن أن تكون ثقيلة (تذكَّر أهداف نِسبة الوزن)، أو مُكلِّفة، أو سامَّة، أو غير قابلة للتجديد، أو لإعادة التدوير. تلك مُهمَّة جسيمة ويحتاج الكيميائيون إلى مجموعة كبيرة من المعارف والتقنيات؛ طُوِّر كثيرٌ منها على يد مُختصِّين بالكيمياء الأساسية. يُمكن البدء بإزالة الهيدروجين عن طريق الانحلال الحراري (التسخين في الحالة الصُّلبة أو الطور الغازي)، أو عن طريق الانحلال المائي (إضافة الماء)، أو يُمكِن تحفيزه بإضافة حمض (حمض بروتوني أو حمض من أحماض لويس [حمض بإمكانه قَبول انتقال زَوج من الإلكترونات لإكمال شكله المستقر حسْب تعريف لويس])، أو قدر صغير من معدن، أو مُركَّب معدني (كالحديد Fe، أو النيكل Ni، أو Rh، أو مركبات الروديوم Ir، أو هيدريد الكالسيوم)، أو على سطح صُلب (مثل كُرَيَّات نيكل-بلاتين NiPt الميكروية أو سِيلِيكَا نانو مَسامية). تلك الأنظمة المحتمَلة

كلها تحتاج إلى الكثير من العمل لفهم حركياتها (مُعدَّلات التفاعُل) وديناميكياتها الحرارية (توازُنات الطاقة) ولتوصيف مُنتجات التفاعُل المحتوية على رابطة B–N.

الكمِّية المثلى للهيدروجين المتحرِّرة من بوران الأمونيا هي حوالي ٢٫٢ جُزيء من جُزيئات الهيدروجين H_2 لكلِّ جُزيء من بوران الأمونيا. إذا أُزيل كل الهيدروجين لتشكيل نيتريد البورون، فإنَّ العملية قد انحدرتْ إذن إلى حدٍّ أبعدَ مِمَّا يَنبغي من ناحية الطاقة وستُكلِّف الكثير من الطاقة لإعادة تشكيل بوران الأمونيا؛ فلا تنسَ أن تكلفة الطاقة في كل خطوة ستكون تكلفة حرِجة إذا كان بوران الأمونيا وسطًا تخزينيًّا قابلًا للتطبيق. يتبَيَّن أن إزالة الهيدروجين من بوران الأمونيا لا ينتُج عنها جُزيئات مُركَّبَي أمينو بوران وإيمينو بوران البسيطين، وإنما تُشكِّل بدلًا من ذلك خليطًا من تراكيب أُحادية أو ثنائية أو ثُلاثية الأبعاد ترتبِط بروابط B–N جديدة تتشكَّل عند إزالة الهيدروجين. هذه المادة هي «الوقود المستهلَك» الذي أشرْنا إليه أعلاه ويحتاج إلى مُعالجته لإعادة تشكيل بوران الأمونيا. فيما يتعلَّق بتطبيق ذلك في المركَّبات، فيجِب أن يحدُث نزْع الهيدروجين على متن المركبة؛ أو بعبارةٍ أُخرى، يجِب إزالة الهيدروجين في المرحلة التي سيُستَخْدَم فيها. ولكن يُمكن إجراء عملية إعادة مُعالجة الوقود المستنفد خارج المركبة؛ ومن ثَمَّ لا تكون المتطلَّبات صارمة، على الرغم من أن مسائل الفعالية من حيث التكلفة (الطاقة والدولارات) والسلامة والاستدامة لا تزال قائمة.

إنَّ تفاعُل الوقود المستهلِك لبوران الأمونيا مُباشرةً مع جُزيء الهيدروجين H_2 لإعادة تكوين بوران الأمونيا (الهدرجة المباشرة) هو أمر غير مُمكن عمليًّا، لذلك قد تتطلَّب إعادة المعالجة عدَّة دَورات كيميائية مُتَّصِلة، وتَستخدِم في الأوضاع المثلى موادَّ قابلةً لإعادة التدوير. وإليك كيف يُمكن للأمر أن يجري (شكل ١٥-٣). يُحَلَّل بوران الأمونيا المستهلَك بواسطة كاشفٍ كبريتي يكسِر روابط البورون والنيتروجين ويستبدلها بروابط البورون والكبريت. بعد ذلك يُعالَج مُركَّب البورون–الكبريت بمركَّب هيدريد فلزي (على سبيل المثال؛ مُركَّب يحتوي على القصدير والهيدروجين) وبالأمونيا، الذي يعيد تشكيل بوران الأمونيا ويَنتُج ناتج من القصدير والكبريت، والذي يُعالَج بدوره بالهيدروجين لإعادة تكوين كاشف الكبريت وهيدريد القصدير. لذا فإن المادة الوحيدة المستهلكة هي الهيدروجين (المستمدُّ من الماء)، ويُعاد تدوير كاشف الكبريت وهيدريد القصدير. يُعتَبر كلٌّ من الكبريت والقصدير عُنصرين رئيسيين في المجموعة، كما تنطوي الهيدريدات الفلزية بشكلٍ عامٍّ على



شكل ١٥-٣: إعادة توليد بوران الأمونيا المستهلَك.

كيمياء غنية ومُتنوِّعة؛ إذ تتطلَّب الكثير من العمل الذي من شأنه إبقاء زُملائي وطُلَّابنا مَشغولين، ولكنها تُبشِّر بنتائج مُثيرة عندما تتضافَر معًا كلُّ الحلول لهذه التحدِّيات.

وإليك كيفية عمل كل هذا؛ فأنت تتوقَّف بسيارتك في محطة لتعبئة وقود الهيدروجين، وتَستبدِل بخرطوشة الوقود المستهلك زِنة ١٠ كيلوجراماتٍ خرطوشة جديدة مُمتلئة بكمية جديدة من بوران الأمونيا، وتعمل خلية الوقود في سيارتك على الأكسجين من الهواء وعلى الهيدروجين، المستمَد من تفاعُل حفزي يُطلِق الهيدروجين من بوران الأمونيا بالمعدَّل الذي تتطلَّبه خلية الوقود. وتُمدُّ الكهرباء المولدة من خلايا الوقود سيارتك الكهربائية، الهادئة الخالية من التلوُّث، بالطاقة، وأيضًا تشحَن البطاريات اللازمة لتشغيل المحرِّك، والمراوح، والمسَّاحات، والإضاءة وجهاز الآي بود الخاص بك. عندما يُشارِف إمداد الهيدروجين من خرطوشة بوران الأمونيا على النفاد، يتحوَّل الإمداد إلى الخرطوشة الاحتياطية وتُعرِّج بسيارتك على محطة وقود هيدروجيني لاستبدال الخرطوشة المستهلَكة بواحدةٍ جديدة. تُحلِّل مُنشأة مُجاورة بوران الأمونيا المستهلَك وتُنتِج بوران الأمونيا المهدرج باستخدام عملية تدفُّق مُستمِر يُعاد فيها باستمرار تدوير كواشف الكبريت والقصدير. يُنتَج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربي للمياه باستخدام كهرباء صادرة من المجمَّعات الضوئية الشمسية، والتي تُشكِّل جُزءًا لا يتجزَّأ من المنشأة. الماء هو المادة المدْخَلة الوحيدة التي تَستهلكها المنشأة، والأكسجين (المكوِّن الآخر الناتج عن التحليل الكهربي للماء) هو المنتَج الثانوي الوحيد. نحن الآن في المرحلة التي استغنَت فيها رحلة القيادة إلى الشاطئ، من أجل أن نبدأ عطلة التخييم، عن الحاجة إلى الوقود الأحفوري!

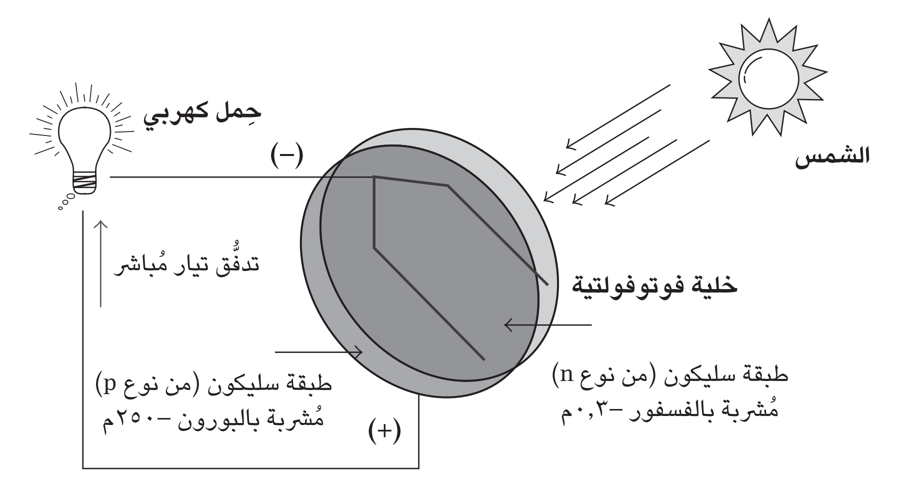
(٥) السُّمرة لغرَض: تحويل ضوء الشمس إلى كهرباء

إنَّ الجُزء من رحلة التخييم المستدامة الذي لم نكن نتأمَّله حقًّا بعين الاعتبار هو المسألة برمتها المتعلِّقة بتحويل طاقة ضوء الشمس فِعليًّا إلى شكلٍ قابل للاستخدام؛ إذ احتجْنا إلى إنتاج الكهرباء اللازِمة لدفع عملية التحلُّل الكهربي للمياه، كما احتجْناه أيضًا حتى يكون لدَينا مصادر بديلة للطاقة أثناء التخييم. نحن بالفعل على دِراية بالتغيُّرات الكيميائية الناجمة عن أشعة الشمس؛ النسيج الزاهي اللَّون المتروك في الشمس سيَصير لونُه باهتًا، ويتعرَّض الأشخاص ذَوو لون البشرة الفاتح حتى المعتدِل إلى تغيُّرات في لون بشرتهم (الحرق أو السمرة) عند التعرُّض لأشعة الشمس. تُحوِّل أجهزة الطاقة الضوئية ضوء

الشمس مُباشرة إلى كهرباء عن طريق تحفيز تغيُّر كيميائي في المواد التي تمتصُّ ضوء الشمس. كل الأمور المتعلِّقة بهذا التغيُّر الكيميائي؛ كيفية إحداثه، وكيفية جمع التيار الكهربائي، وكيفية فهم أي المواد يُمكن استخدامها، وكيفية جعل العملية أكثر كفاءة، كلها أمور محلُّ انشِغال بالِغٍ لدى الكيميائيِّين، وسوف نتحدَّث قليلًا حول هذا الآن. سنَتناول الأجهزة الضوئية المستخدمة بالفعل، وهو جيل جديد في طَور التطوير، والأجيال المستقبَلية التي ستُحدِث ثورةً حقيقية في كيفية استخدامنا للطاقة الشمسية.

تُستخدَم الخلايا الضوئية المعتمِدة على السليكون بالفعل على نطاق واسع؛ فهي تُزوِّد الأقمار الصناعية في الفضاء بالطاقة الكهربائية وتطبيقات أُخرى تتطلَّب توليدًا موضعيًّا للكهرباء، مِثل أجهزة اللاسلكي في مَلاجئ الجبال. وهي قابِلة للتوسُّع؛ فأصغر الوحدات هي خلايا فردية، تُجَمَّع معًا في وحدات يُمكن ربطها في مصفوفات شمسية ضوئية لتوليد الكهرباء على نطاق كبير من أشعة الشمس، والتي يُمكن أن تُغذِّي شبكة طاقة. والخلايا عبارة عن رقائق سليكون، مصنوعة، مثلها مثل تلك المستخدَمة في صناعات الكمبيوتر والإلكترونيات، من السليكون عالي النقاوة. تتألَّف خلية الوصلة غير المتجانِسة البسيطة من طبقتَين من السليكون، نوع مُوجَب الشحنة p (مُشَرَّب بالبورون، والذي يُنتِج ثقوب إلكترونات مشحونة شحنًا موجبًا) والنوع الآخر سالب الشحنة n (مُشَرَّب بالفوسفور، الذي يُنتِج إلكترونات إضافية سالبة الشحنة). عندما تمتصُّ الخلية فوتونًا من ضوء الشمس مُناسبًا في طاقته، يُستثار الإلكترون من نطاق التكافؤ (حيث يكون مُرتبطًا في روابط الإلكترون المزدوجة) إلى نطاق التوصيل (حيث يكون حرًّا للتنقُّل عبر المواد السائبة). وهذا يخلُق زَوجًا من الثقوب الإلكترونية، عندما يُسحَب الإلكترون والثُّقب في اتِّجاهَين مُتعاكِسَين، يُحْدِث تيارًا كهربائيًّا (شكل ١٥-٤). ويتمثَّل التحدِّي في إبقاء الإلكترون والثُّقب مفصولين لفترةٍ طويلة بما يكفي لتدفُّق التيار. البديل هو إعادة الدمج، والذي يحدث عندما يُعاد دمج الإلكترون والثُّقب ولا يتدفَّق تيار. يتَّسِم الحقل الكهربائي الذي يَحدُث عند الوصلة غير المتجانسة حيث تَلتقِي طبقتا السليكون من النوعين p وn بأهميةٍ بالِغة في إبقاء الإلكترون والثُّقب الموجَب مُنفصلَين لفترةٍ زمنية كافية تسمح للتيار الضوئي بالتدفُّق. تبلغ الكفاءة القياسية لهذه الأنواع من الخلايا حوالي ١٠٪، مِمَّا يعني أن ١٠٪ فقط من الطاقة الضوئية تُحَوَّل إلى كهرباء. ويحدُث الفقْد في الكفاءة في مرحلة الامتصاص (ينعكِس الضوء من الخلية أو يَمرُّ دون امتصاصِه) وخلال إعادة دمج سابقة

لأوانها لزَوج الثقب والإلكترون. يَمتلك السليكون فجوة نطاق مُنخفِضة، مِمَّا يعني أنَّ فجوة الطاقة بين نطاقات التكافؤ والتوصيل مُنخفِضة. فلا يُمكِن امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الأقل من فجوة النطاق، في حين يُمكِن امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الأعلى من فجوة النطاق، ولكن الطاقة الزائدة من هذه الفوتونات تُفقَد في صورة حرارة، وهو شكل آخر تَنخفِض به الكفاءة.



شكل ١٥-٤: خلية سليكون فوتوفولتية. (مصدر الصورة: http://www.blueplanet-energy.com/images/solar/PV-how_it_works.gif.)

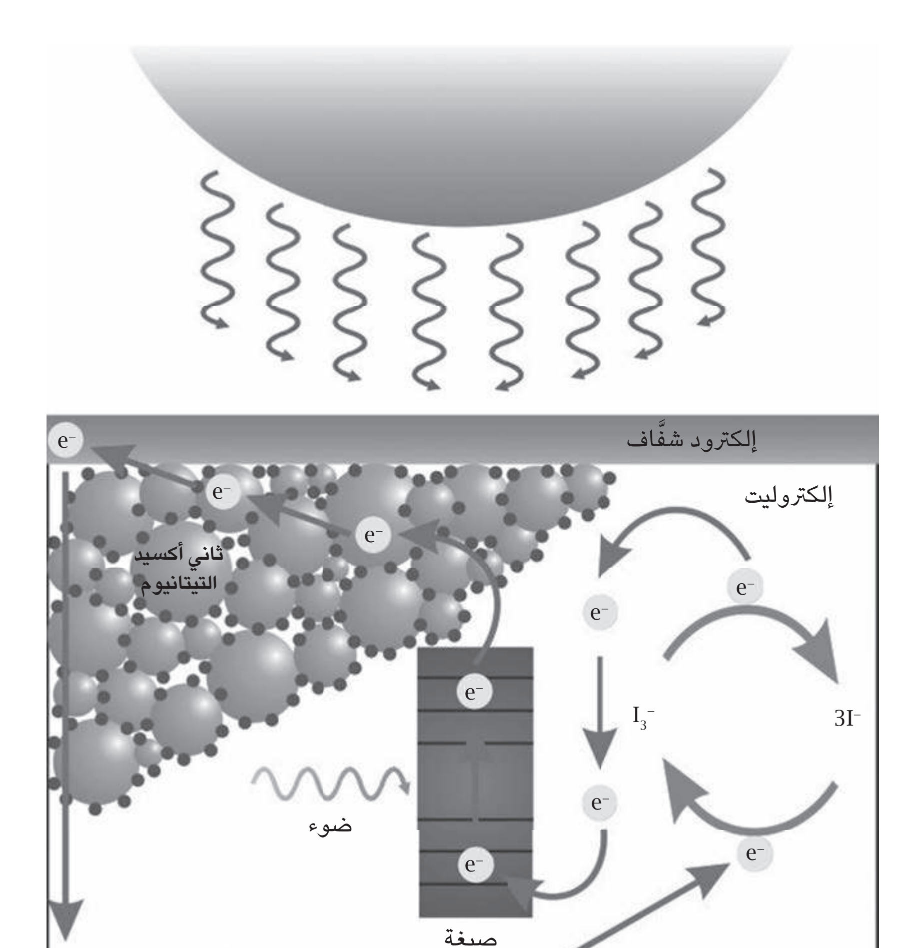
تكمُن مزايا خلايا السليكون الفوتوفولتية في أن التقنية (التي طُوِّرَت جنبًا إلى جنبٍ مع صناعة الإلكترونيات) هي تقنية راسِخة ومُستقرة، وتُطَوَّر أشكال مختلفة من السليكون (مثل السليكون غير المتبلِّور) كبدائل للسليكون البلوري عالي النقاوة. إن الكفاءة المنخفضة والطبيعة الهشَّة للوحدات تحدُّ من استخداماتها. هناك أيضًا ارتباط مباشر بين المساحة السطحية للخلايا وكمية الطاقة التي يمكن التقاطها. على سبيل المثال، لا تَمتلِك سيارة محلية عادية مساحة سطح عالية بما يَكفي على سقفها وغطاء مُحرِّكها وجذعها لجمع طاقة كافية لتشغيل السيارة.

كيف يُمكنُنا زيادة كفاءة الخلايا؟ أحد الاحتمالات هو استكشاف مُختلف مواد أشباه الموصِّلات ذات فجوات النطاق المختلفة؛ إذا كان هناك تَطابُق أفضل بين فجوة النطاق وبين الإشعاع الشمسي الآتي، فيُمكِن حينئذٍ تحويل المزيد من الطاقة إلى كهرباء. وهنا نعود إلى بعض الأفكار التي استَكشفناها عندما كُنَّا نتأمَّل عناصر المجموعة الرئيسية. السليكون في المجموعة ١٤ مُباشرة تحت الكربون. تذكر عندما تحدثتُ عن مُركَّبات النيتروجين والبورون كمواد لتخزين الهيدروجين، وأشرتُ إلى أن زوجًا من ذرات البورون والنيتروجين لديه نفس عدد إلكترونات التكافؤ كذرَّتي كربون. بشكل أعم، أي زوجين من عناصر مجموعة ١٣؛ ومن شأن زَوج من ذرَّات المجموعة ١٥ أن يكون له نفس عدد إلكترونات التكافؤ كذرَّتين من المجموعة ١٤. يقَع البورون والجاليوم في المجموعة ١٣، والنيتروجين والزرنيخ هما عُنصران من المجموعة ١٥؛ لذا، فإن زرنيخيد الجاليوم GaAs هو شِبه مُوصِّل له العديد من أوجه الشَّبَه بالسليكون، ولكن مع فجوة نِطاق مُختلفة يُمكن أن يمتصَّ فوتونات الطاقة الأعلى. وقد حقَّقت الخلايا المتعدِّدة الوصلات التي تحتوي على زرنيخيد الجاليوم ومجموعة أخرى من أشباه الموصِّلات، التي تتكوَّن من عنصر من المجموعة ١٣ وعنصر من المجموعة ١٥، كفاءةً وصلَت إلى ٣٥٪. وباعتبارنا كيميائيِّين غير عضويِّين، علينا أن نسأل كيف يُمكن تحضير زرنيخيد الجاليوم (ومجموعة كاملة من أشباه الموصِّلات التي تتكوَّن من عنصر من المجموعة ١٣ وعنصر من المجموعة ١٥) باستخدام، بالطبع، مبادئ الكيمياء الخضراء بحيث تكون العملية بأكملها مُستدامة. هذا مجال مُزدهِر آخر من مجالات كيمياء المجموعة الرئيسية التي أنا مُهتمٌّ بها، وهو ما ينتج عنه مُركَّبات يُمكن استخدامها كسلائف لتجميع أشباه الموصِّلات التي تتكوَّن من عنصر من المجموعة ١٣ وعنصر من المجموعة ١٥. على سبيل المثال، يرتبِط مُركَّب $(CH_3)_3GaAsH_3$ بالأمونيا بوران H_3BNH_3 من الناحية النظرية باستبدال البورون B بواسطة الجاليوم Ga، والنيتروجين N بواسطة الزرنيخ As، والهيدروجين H بواسطة الميثيل CH_3. يُمكِن عمل زرنيخيد الجاليوم GaAs من مُركَّب $(CH_3)_3GaAsH_3$ بواسطة الانحلال الحراري، بتسخينه لإزالة الكربون والهيدروجين على هيئة الميثان CH_4.

في هذه الأنواع من الخلايا الكهروضوئية، يحدُث كلٌّ من امتصاص الطاقة من ضوء الشمس وفصل الشحنة في زوج الثقب-الإلكترون داخل مادة أشباه الموصِّلات. في جيلٍ جديد من الخلايا تحت التطوير، تحدُث هاتان العمليتان في مواد مختلفة. ولا يزال شبْهُ مُوصِّلٍ يُستخدَم، ولكن هذه المرة هو ثاني أكسيد التيتانيوم، الذي هو عبارة عن مادة ذات

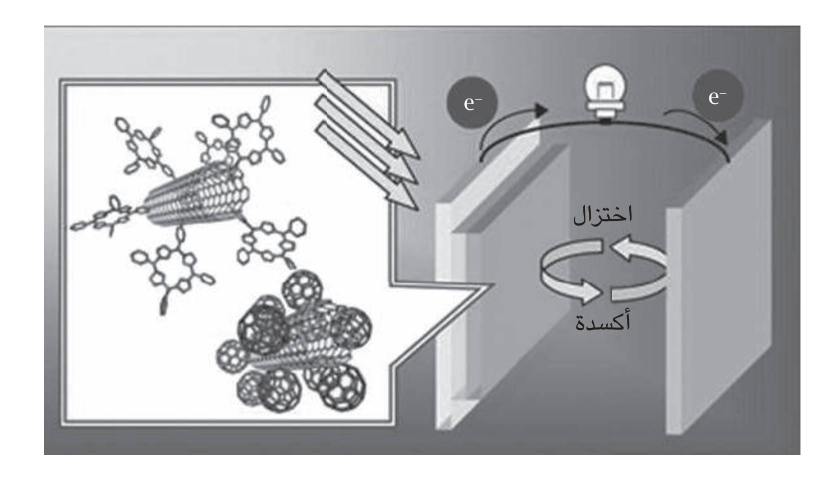
فجوة نطاق عالية. وهذا يعني أن جُزءًا صغيرًا فقط من الطيف الشمسي يمتلك طاقة كافية لإثارة إلكترون؛ لذا فإن ثاني أكسيد التيتانيوم ليس مُفيدًا بمفرده. لقد حل الكيميائيُّون هذه المشكلة عن طريق تغطية ثاني أكسيد التيتانيوم بصبغة تمتصُّ نسبة كبيرة من الطيف الشمسي. يتمُّ اختيار الصبغة بعناية، بحيث عندما يتمُّ امتصاص الضوء، يتمُّ تحريك الإلكترون في الصبغة إلى حالة طاقة أعلى، ثُمَّ يتمُّ نقل هذا الإلكترون المثار إلى شبه الموصِّل (في عملية تُسمَّى الحقن). بهذه الطريقة، يُوجَد الإلكترون الحرُّ في ثاني أكسيد التيتانيوم، في حين أنَّ الثقب يُوجَد في جُزيء الصبغة. مع كلٍّ من شِبه الموصِّل والمحلول الذي يحتوي على الصبغة الملامِسة للإلكترودات، يُمكن اجتذاب زَوج الإلكترون–الثقب على هيئة تيَّار كهربائي. يُشار إلى هذه الأنواع من الخلايا على أنها الخلايا الشمسية المستحثَّة بالصبغة DSSCs (شكل ١٥-٥). وهي تمتلك الكثير من المزايا المحتمَلة؛ فالخلايا أكثر قوة، وثاني أكسيد التيتانيوم رخيص، ووفير، ويُمكن استخدامه كطِلاء غير مُتبلِور (غير بلوري) يُغطِّي ركيزة مناسبة. هناك مجموعة كبيرة من الاحتمالات بالنسبة للأصباغ الماصَّة؛ فالعديد منها عبارة عن مُعقَّدات معدنية، وبعضها الذي يحتوي على البورفيرينات (الموجود في الهيموجلوبين، الذي يُعطي الدم لونه الأحمر، ويرتبط بالكلوروفيل، الذي يُعطي الأوراق لونها الأخضر) يجري حاليًّا دراسته، وكلها تُقدِّم المزيد من الاحتمالات المثيرة للكيميائيين. لا تزال الخلايا الشمسية المستحثَّة بالصبغة بحاجة إلى مزيدٍ من التحسينات، حيث إنَّ كفاءتها شبيهة بكفاءة الخلايا الفوتوفولتية القائمة على السليكون (حول ١٠٪). بالإضافة إلى ذلك، فإنها تحتوي عادة على محلول أو هلام مثل الإلكتروليت، والذي يُمكن أن يُقلِّلَ من عمرها ويحدَّ من أنواع المواد التي يُمكن استخدامها لبناء الخلايا.

ألقينا نظرةً مُوجزة على أجهزة السليكون الفوتوفولتية المستخدَمة بالفعل والجيل الجديد من الخلايا الشمسية المستحثَّة بالصبغة قَيد التطوير حاليًّا. ماذا لو تحلَّيْنا بسَعةٍ من الخيال وبدلًا من تصميم «خلايا» شمسية تحتاج إلى الانتشار لالتقاط أشعة الشمس (كالمجمِّع الشمسي على سطح منزلك)، نُفكِّر في تصميم «مواد» شمسية يُمكن أن تؤدي وَظيفتَين في وقتٍ واحد (فالبلاط على سطح منزلك يُصبِح هو نفسه مُجمِّعات الطاقة الشمسية). وبالنسبة لجهاز فوتوفولتي، لا نزال بحاجة إلى خُطوتَين أساسيتَين؛ امتصاص أشعة الشمس وتشكيل زوج من إلكترون–ثقب. إذا كان يُمكن لهذه العمليات أن تحدث في المواد المستخدَمة بالفعل، فإنَّنا لدَينا مزايا مُتعدِّدة. يُمكِن للأسطح التي بالفعل تلتقِط كميات كبيرة من أشعة الشمس أن تُحوِّلها إلى كهرباء؛ تصوَّر سقف منزلك، والطلاء



شكل ١٥-٥: خلية شمسية مُستحثَّة بالصبغة. (مصدر الصورة: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dye_Sensitized_Solar_Cell_Scheme.png.)

على سطح سيارتك وأسطح الطُّرق، وتصوَّر، بالعودة إلى مفهوم التخييم المستدام، نسيجَ خيمتك.



شكل ١٥-٦: الخليَّة الشمسية العضوية. (مصدر الصورة: http://www.rsc.org/Publishing/ChemTech/Volume/2008/07/Imahori_insight.asp.)

ما المسائل التي نحتاج إلى مُعالجتها؟ سنحتاج إلى مُزاوجة الخلايا الفوتوفولتية والإلكترونيات مع مجالَي البلاستيك والبوليمر، لمعرفة كيفية استخدام تقنيات كيمياء البوليمرات، مِمَّا يُعطينا طبقات، ومواد تكسية، وطلاءات، وأنسجة مَرِنة ومُعمِّرة يُمكن تعديلها لالتقاط الطاقة الشمسية وتحويلها إلى كهرباء. هناك بالفعل مجال بحثي جديد مُزدَهِر عن البوليمرات الموصِّلة (في عام ٢٠٠٠ مُنحَت جائزة نوبل للكيمياء من أجل هذا المجال)؛ المواد التي يُمكن من خلالها تدفُّق تيَّارات مُعاكسة من الإلكترونات والفجوات. إذا كان يُمكِن تشريب بوليمر مُوصِّل بِمُمتصٍّ يُمكنه استخدام الطاقة الشمسية الواردة لتوليد أزواج الإلكترونات-الفجوات، فإننا سنكون في سبيلنا إلى مواد جديدة. ويُشار إلى هذه الأنواع من الخلايا على أنها أجهزة سائبة غير مُتجانسة وتُشكِّل شبكة مُتداخِلة من المواد المانحة والمستقبِلة. تمتصُّ الجهة المانِحة ضوء الشمس وتولد إلكترونًا عالي الطاقة، ينتقِل إلى المستقبِل. جميع أنواع المشاكلات التي يستلزم حلها موجودة (المشاكلات هي أمور جيدة للكيميائيِّين، فهي شيء يُثير حماسهم وهي تفتح أبوابًا لأفكار جديدة) للتعامُل مع موادَّ مانِحة ومُستقبِلة مناسبة، وكيفية جعلها مُصطفَّة على مقياس «نانو» لحمل شحنة كافية، وكيفية منع إعادة تجميع الإلكترون والثقب، وكيفية تحقيق الخصائص

للمواد على النطاق الأكبر والتي ستجعلها قابلة للاستخدام كالمنسوجات، أو مواد الطلاء، أو قرميد الأسطح، أو مواد رصْف الطُّرق. يؤدي هذا العمل أيضًا إلى ارتباطاتٍ مُثيرة للدَّهشة داخل الكيمياء؛ فعلى سبيل المثال، أحد الجُزيئات التي يجري فحصها كمُستقبِل إلكتروني في أجهزة البوليمر هو «كرة بكي»، الفوليرين الذي تركيبه C_{60} (موضوع جائزة نوبل في الكيمياء لعام ١٩٩٦)، والتي لها نفس تناظُر كرة قدم أو قباب بوكمينستر فولر الجيوديسية (شكل ١٥-٦).

لذا، بالعودة من حيث بدأنا من رحلة التخييم، ستُصنَع خيمتنا المستقبلية من مادة خفيفة الوزن، وقوية، ومُقاوِمة للماء، وسيكون لها أيضًا طبقة بوليمرية تُمكِّنها من التقاط أشعَّة الشمس وتحويلها إلى كهرباء، فقط على نطاق صغير؛ فاحتياجات التخييم لدَينا مُتواضِعة. وسيتمُّ استخدام هذه الكهرباء لشحن جيلٍ جديد من البطاريات المحمولة الخفيفة الوزن، بحيث تكون الطاقة التي تُجمَع في الأيام المشمِسة مُتاحةً في الأيام الملبَّدة بالغيوم وفي الليل. يُمكننا استخدام هذا لأضواء المعسكر، ولتشغيل مُبرِّد صغير لمشروبات الغاز والصودا الخاصَّة بنا، ولإعادة شحن أجهزة الآيبود الخاصَّة بنا.

الخلاصة

بحثْنا الأفكار المتعلِّقة بتوليد الطاقة وتخزينها بمُجرَّد البدْء بالمفهوم البسيط لرحلة التخييم العائلية. نأمُل أن يُوضِّح ذلك أنه بمُجرَّد أن نُفكِّر بشكل مُستدام، علينا أن نُحلِّل كل عنصر نَستخدِمه وكل خطوةٍ نقوم بها لكي نفهم حقًّا ماهية التغييرات التي ستكون مطلوبة. لكن الأجوبة لتحدِّيات الاستدامة الكبيرة ستكون تقنيةً عالية وستتطلَّب مِنَّا تنظيم جميع مهاراتنا ومعارفنا عبر مجموعة واسِعة من التَّخصُّصات. والأهم من ذلك كله، أنَّ الكيميائيِّين سيُشاركون بشكلٍ كامل في كل هذا؛ فقد تُولد العديد من الأفكار الجديدة، ويجري البحث لجعلها حقيقة واقِعة. ولكن هناك المزيد من الأفكار الجديدة التي تَنتظِر جيلًا جديدًا من الحالِمين الذين سيكونون أيضًا الجيل الجديد من الكيميائيِّين الذين سيُحقِّقون ذلك؛ ربما يكون أحدهم أنت!

أطيب الأماني
بيني برادرز

قراءات إضافية

Ashley, S. On the road to fuel-cell cars. *Scientific American* 2005, 62–69.

Birch, H. The artificial leaf. *Chemistry World* 2009, 42–45.

Grätzel, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of Chemical Research* 2009, *42*, 1788–1798.

Hamilton, C. W.; Baker, R. T.; Staubitzc, A.; Manners, I. B–N compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society Reviews* 2009, *38*, 279–293.

Mayer, A. C.; Scully, S. R.; Hardin, B. E.; Rowell, M. W.; McGehee, M. D. Polymer-based solar cells. *Materials Today* 2007, *10*, 28–33.

Satyapal, S.; Petrovic, J.; Thomas, G. Gassing up with hydrogen. *Scientific American* 2007, 81–87.

الفصل السادس عشر

الدور المرتقب للإلكترونات والجُزيئات في إنقاذ العالَم

كارل سي وامسر
جامعة ولاية بورتلاند

كارل وامسر هو أستاذ الكيمياء في جامعة ولاية بورتلاند. حصل على درجة البكالوريوس في العلوم من جامعة براون، حيث كان يقوم بأنشطتِه البحثية الأولية في مجموعة جوزيف بونيت على آليات التفاعُل العضوي. حصل على درجة الدكتوراه في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا؛ حيث عمِل مع جورج هاموند في مجال الكيمياء الضوئية العُضوية. وتولَّى أول منصبٍ له كعضو هيئة تدريس في عام ١٩٧٠ في جامعة ولاية كاليفورنيا، فوليرتون وذلك بعد قضائه سنة ما بعد الدكتوراه في جامعة هارفارد مع بي دي بارتليت. تُركِّز الأبحاث في مجموعة وامسر في جامعة ولاية بورتلاند حاليًّا على تحويل الطاقة الشمسية باستخدام البورفيرين والبوليمرات الموصِّلة.

مرحبًا أنجيلا

أخبرَتْني والدتك مُؤخَّرًا أنكِ تُفكِّرين في أن تتخصَّصي في الكيمياء، واعتقدَتْ هي أنه قد يكون لديَّ بعض الاقتراحات أو النصائح لك. حسنًا، بالطبع لديَّ! الكيمياء، كما تعلمين، تَسري في عائلتنا، وبالتأكيد فرع وامسر منها. لقد انبهرتُ تمامًا بعجائب الكيمياء منذ سِنٍّ مُبكِّرة جدًّا. أَحَبَّ والدي الاستعراض والتفاخُر بالحِيَل الكيميائية المختلفة أمام الأطفال. وربما كانت والدتُك واحدةً من ضِمن عشرات من أبناء العمَّة الذين تمكَّنوا من رؤية

العرْض أثناء الزيارات العائلية. اسأليها عن أكثرِ ما تتذكَّره من تلك الأمور؛ ربما كان تغيُّرات اللون (صبُّ سائلٍ عديم اللون على ثلاثة سوائل عديمة اللون، فيتحوَّل لونها إلى اللون الأحمر، والأبيض، والأزرق!) أو تفاعُل الساعة (صبُّ سائلٍ عديمِ اللون على سائل آخَر عديم اللون و... لا شيء يحدُث! ... حتى يدُقَّ أبي — العم كريس — بطريقة سِحرية على القنينة فيتحوَّل السائل عديم اللون إلى حِبرٍ أسود). تمكَّنتُ من رؤية المزيد والمزيد على مرِّ السنين، وتعلَّمتُ في نهاية المطاف أن أعرِف السِّرَّ بل وأن أُجري تجاربي الخاصَّة، والتي كانت كلها مُرضية للغاية. لكن ما تعلمتُه حقًّا من والدي هو أنه لا شيء يُوازي في أهمِيَّته أن تُحِبَّ ما تفعله. سوف تُمضِين جُزءًا كبيرًا من حياتكِ في مساركِ المِهني؛ فاجعليها فيما تُحبِّين فِعله حقًّا، وستكون مُجزية ومُمتِعة.

يبلُغ والدي من العمر ٩٧ سنة الآن ولا يزال يؤْثِر البقاء على مَقربةٍ من الكيمياء. ويُطلِعني على ما يجِب أن أقرأه في الدوريات الصادرة حاليًّا (عادةً ما تصِل إلى الساحل الشرقي قبل الساحل الغربي بيومَين، لذا دائمًا ما يكون لدَيه أفضلية الاطِّلاع عليها قبلي). من الصعب تَخيُّل أيِّ شخص يَبقى مُتمسِّكًا بمِهنةٍ لمدَّة طويلة جدًّا وتظلُّ مُحبَّبةً إليه للغاية، لكن الكيمياء يُمكِنها فِعل ذلك بكِ. آمُل أن تَجديها بهذا الإمتاع وبهذه الاستمرارية. اسمَحي لي أن أُطلِعك على السَّبَب وراء استمتاعي بها كثيرًا.

(١) العمَل على شيءٍ مُهِم

عادة ما أبدأ أيَّ ندوةٍ أعطيها بعرْض شريحة مأخوذة (بإذن) من ريك سمولي. فاز سمولي بجائزة نوبل في عام ١٩٩٦ لدوره في اكتشاف جُزيء بوكمينستر فوليرين، C_{60}، وهو شكل جديد من الكربون ملفوف على شكل كُرة قدم دائرية. لكن في السنوات الأخيرة من حياته، كان سمولي في مهمَّةٍ واضحة لتنبيه العامَّة والمجتمع العلمي إلى الأهمية الملحَّة للقضايا الرئيسية التي تواجِهُ العالم اليوم. وكان من شأنه أن يطلُب من العامَّة تحديد أهم ١٠ قضايا يجِب مُعالجتها لتحسين نوعية الحياة — على مستوى العالم — قبل مُنتصَف هذا القرن. وكان يزعُم أن أيَّ جمهور جيِّدٍ سيتوصَّل دائمًا تقريبًا إلى نفس المشكلات العشرة؛ وقد وجدتُ أن هذا صحيح أيضًا (على الأقل ٨ أو ٩ من المشكلات تظهر دائمًا، أحيانًا بِصِيَغ مُختلفة قليلًا). إذا كُنتَ ترغبُ في تجربة هذا بنفسِك، لا تَسترِق النظر إلى مِفتاح الإجابة أدناه.

دون ترتيبٍ مُعيَّن، تتضمَّن القائمة ما يلي. لاحظ أن مُعظَم هذه القضايا يُمكن تقديمها إما في إطارٍ سلبي (مرض) أو إطارٍ إيجابي (صحة).

أهم ١٠ قضايا يجِب مُعالَجَتها قبل عام ٢٠٥٠ (طبقًا للعالم ريك سمولي) هي:

- الطاقة.
- المياه.
- الغذاء.
- البيئة.
- الفقر.
- الإرهاب/الحرب.
- المرض.
- التعليم.
- الديمقراطية.
- التعداد السكاني.

والإطار الزمني (٤٠ سنة) هو نقطة مُهمَّة. فبعد أربعين عامًا من الآن، ستُراجع مسيرتك المِهنية وتسأل نفسك «هل أحدثت فرقًا؟» إذا كُنتَ ترغَب في إحداث فارق، يجِب أن تُوجِّه جهودك ومواهبك لتُعالج شيئًا مُهمًّا. القضايا المذكورة أعلاه هي أهمُّ ما يُمكن أن نُفكِّر به. بعد ذلك، كان سمولي يُوضِّح إذن أنه إذا أمكَنَنا حلُّ مُشكلة الطاقة، فسيكون لذلك تأثيرٌ إيجابِيٌّ على عددٍ كبير من القضايا الأُخرى في القائمة. إذا كُنتَ تستطيع أن تتخيَّل طاقة رخيصة وفيرة ونظيفة ومُتاحة في جميع أنحاء العالم، فسيكون من الممكِن الحصول على مياه نظيفة من البحر عن طريق تحلية المياه (حاليًّا باهظة الثمن للغاية بسبب الطاقة المطلوبة)، لريِّ الصحراء لزراعة الغذاء، وتجنُّب التعدين والحفْر لاستخراج أنواع الوقود الأحفوري التي تؤدِّي إلى التدهوُر البيئي والاحتِرار العالمي، وتجنُّب التوتُّرات الدولية (وما هو أسوأ) المرتبطة بالحِفاظ على إمدادات مُستقرَّة من الوقود. الطاقة هي الثروة؛ فإذا كان لدَيك ما يكفي من الطاقة، يُمكنك القيام بما يلزَم القيام به.

إذا كُنتِ لا تستطيعين أن تُقرِّري حقًّا ما تُريدينَ أن تعمَلي عليه، فدَعيني أقترِح بكلِّ تَواضُعٍ أخذ شيءٍ ما من هذه القائمة. لقد اخترتُ أن أُكرِّس مسيرتي المِهنِيَّة للتعليم والطاقة

(الطاقة الشمسية على وجه الخصوص). وأنا بصراحة أشعُر بالرِّضا عن الاختيارات، حتى وإن كنتُ أتمنَّى بِشدَّة أن أُحقِّقَ أنا وبقية العالم تَقدُّمًا أسرع بكثير.

(٢) الطاقة

ما يجعل الطاقة بهذه الأهمية هو مَركزِيَّتُها؛ فهي ما يُمكِّنُنا من القيام بكلِّ شيءٍ نقوم به. وما يجعلها قضيةً صعبةً للغاية هو مدى ضخامة مِقدار الطاقة الذي أصبحنا نتوقَّعُهُ في حياتنا اليومية. فلو كان بإمكانك توصيل العالَم بمِقياس للطاقة، من المتوقَّع أنَّنا نستخدم ما يَقرُب من ١٥ تيراواط من الطاقة الإجمالية باستمرار؛ ربما أكثر قليلًا عندما تكون الولايات المتحدَّة مُستيقظةً وأقلَّ بقليلٍ عندما نكون نائمين. فعلى الرغم من أن الولايات المتحدة تُمثِّل حوالي ٥٪ من تعداد سكان العالم، فإننا نَستهلِك حوالي ٢٥٪ من طاقة العالم. لذا يُطلِق نيت لويس (أستاذ الكيمياء في كلية كالتيك) على هذا «تحدِّي التيراواط». (في حال لم تكنْ قد تعلمتَ كلَّ الرموز عالية القيمة، فهذه هي نفس الوحدات التي تسمَعُها تُستخدَم لأجهزة الكمبيوتر، بمُضاعفات ١٠٠٠، فإنها تُصبح كيلو، وميجا، وجيجا، وتيرا؛ لذا، فالتيراواط تساوي ١٠^{١٢} واط.) يَستخدِم العالم اليوم حوالي ١٥ تيراواط، ويُتوقَّع لذلك الرقم أن يتضاعَف بحلول عام ٢٠٥٠ وأن يصِل إلى ثلاثة أضعاف بحلول عام ٢١٠٠. وحيث إن ٨٥٪ من الطاقة التي نَستخدِمها اليوم هي من الوقود الأحفوري، فإنَّ الاستمرار على هذا المزيج نفسه من الطاقة، من شأنه (١) أن يتطلَّب زيادة هائلة في استخراج الوقود الأحفوري، و(٢) إضافة جِذرية إلى العبء الجوِّي لثاني أكسيد الكربون والاحتِرار العالَمي. ونحن ببساطة لا يُمكنُنا فِعل ذلك. نحتاج إلى مصادر طاقة ضخمة وجديدة (بالتيراواط) لا تتضمَّن الوقود الأحفوري. وهو ما يُطلق عليه عادةً موارد الطاقة الخالية من الكربون.

منذ فترة وجيزة، حضرتُ مُحاضرةً ألقاها توماس فريدمان (كاتب عمود في صحيفة «نيويورك تايمز» يُركِّز في المقام الأول على القضايا الاقتصادية). بعد أن وضَعَ قائمة مُخيفة من المشكلات الهامَّة التي تُواجِهُ العالم (لا تَختلف عمَّا لدينا من أهم ١٠، لكنه فقط اختار خمسًا منها)، أشار إلى أنَّ ثَمَّة حلًّا واحدًا فقط يُمكن أن يؤدِّي إلى مُعالجتها جميعًا. ما يحتاجه العالم حقًّا هو ... إلكترونات وجُزيئات نظيفة! كدتُ أَثِبُ من مقعدي (الأمر الذي أظهر فقط أنَّني لم أقرأ كِتابه بعد، حيث إنه استخدَم تلك المصطلَحات فيه؛

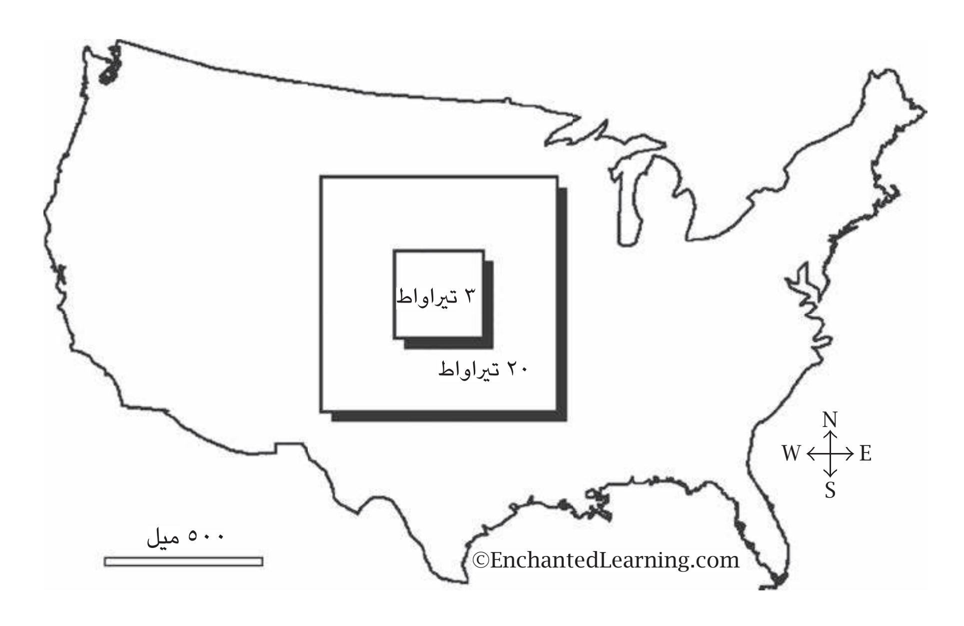
في كتابه «ساخن، ومُسطَّح ومزدحِم»). لكن ما يحتاجه العالم الآن هو (بجانب، الحُبِّ بالطبع) هو الإلكترونات والجُزيئات! تلك هي الكيمياء؛ فالكيمياء فقط هي التي تجعل الإلكترونات تتحرَّك والجُزيئات تتحوَّل إلى جُزيئات أخرى. الإلكترونات النظيفة تعني، على سبيل المثال، الفوتوفولتية؛ وهي استخدام ضوء الشمس لتوليد الكهرباء. الجُزيئات النظيفة تعني توليد الوقود من مصادر مُتجدِّدة، مثل الطاقة الشمسية. ولَمَّا كان توماس فريدمان قد استَشهدَ بنيت لويس مرَّتين في حديثه، سألتُ نيت إذا كان هو من أقنَعَه باستخدام تعبير «الجُزيئات النظيفة». وكان قد فعل؛ كان فريدمان يُنادي بالإلكترونات النظيفة، لكن نيت بيَّن أن الشمس لا تسطَع طوال الوقت، وأنك تحتاج بالفعل إلى طاقة قابِلة للتخزين والنقل (الوقود، المعروف أيضًا باسم «الجُزيئات») لتغطية احتياجاتك من الطاقة طوال الوقت.

على الرغم من أنه يُمكنُك استخراج الطاقة من الرياح أو الأمواج أو المياه الجارية، فإنَّ الأشكال الأكثر تركيزًا للطاقة تأتي مع روابط كيميائية. هذا هو السبب في أنه يُمكنك استخدام الطاقة في جالون من الهيدروكربونات البسيطة لدفع طن من المعدن لمسافة ٢٠ ميلًا (أو ٤٥ ميلًا إذا كنتُ في سيارتي ماركة بريوس). وذلك هو السبب وراء قيام الطبيعة الأم بعملية التمثيل الضوئي ووراء حصولنا على احتياجاتنا اليومية من الطاقة من الطعام. الكيمياء وراء كل ذلك، وهي جُزء لا يتجزَّأ من فَهم وتخطيط مُستقبل الطاقة لدينا. ويعمل العديد من العلماء على طُرق لتخزين الطاقة في روابط كيميائية بدايةً من الموارد المتجدِّدة البسيطة. أبسطها هو تقسيم الماء إلى الهيدروجين والأكسجين، باستخدام طاقة ضوء الشمس. وقد وصف بعض الكيميائيين هذا التفاعُل بأنه بمثابة «الكأس المقدسة» للكيمياء: ضوء الشمس والمياه التي تُنتِج الهيدروجين والأكسجين. فهو تفاعُل بسيط على نحوٍ خادع لكنه لا يزال يصعُب تنفيذه بفعالية. تتضمَّن التفاعُلات الأخرى تحويل السليلوز (يبدو أن كيزان الذُّرة هي المفضَّلة في الآونة الأخيرة) إلى الإيثانول أو اختزال ثاني أكسيد الكربون إلى مُنتَجات مُفيدة (مثل الميثانول). أرى أنه من الملهِم معرفة أن معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا، ومعهد ماساتشوستس للتكنولوجيا، ومُؤسَّسات عديدة تتعاوَن لإيجاد حلٍّ لهذه المشكلة وحدها. ويُطلِقون على المشروع المشترك اسم «إمداد الكوكب بالطاقة» ويعملون حاليًّا على فصْل المياه بالطاقة الشمسية.

(٣) الطاقة الشمسية

لا يحتاج العالم فقط إلى إضافة ١٥ تيراواط أخرى من موارد الطاقة الخالية من الكربون في السنوات الخمسين القادمة، ولكن إذا كُنَّا نأمُل في منْع ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي من التزايُد إلى مُستويات غير عادية، فإنه يَلزم تحويل الكثير من احتياجات موارد الطاقة الحالية التي تبلغ ١٥ تيراواط إلى أشكالٍ خالية من الكربون كذلك. هذا أمر يَصعُب تحقيقه؛ فالتقديرات أن احتياجاتنا تبلُغ حوالي ٢٠–٢٥ تيراواط من مصادر الطاقة الخالية من الكربون لتثبيت مُستويات ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي، ناهيك عن إعادتها إلى مُستويات ما قبل العصر الصناعي. أين يُمكِنُنا الحصول على مثل هذه الموارد الضخمة؟ هناك احتياطيات كافية من الفحم لتغطية استهلاكنا لمدة قرنٍ أو قرنَين آخَرين، ولكن، بالطبع، الفحم ليس خاليًا من الكربون (في الواقع، إنه قريب جدًّا من الكربون النقي). أُجرِيَت مُؤخَّرًا تقديرات لتقييم إجمالي الطاقة المستمرَّة المتاحة من الموارد المختلفة: طاقة الرياح حوالي ٢–٤ تيراواط؛ ويُمكن أن تَصِل الطاقة الحرارية الأرضية إلى ١٢ تيراواط؛ والطاقة الكهرومائية تكاد تكون مُستنزَفة ولكنها قد تَمتلِك ١ تيراواط أُخرى مُتاحة؛ وعادةً ما تُبنى محطات الطاقة النووية بأحجامٍ تُناهِز ١ جيجاواط تقريبًا. ونظرًا لأن الأمر يتطلَّب ١٠٠٠ جيجاواط من أجل توليد ١ تيراواط، فيتوجَّب علينا بناء ١٠٠٠ محطة نووية سَعة ١ جيجاواط (ثلاث محطات في اليوم لمدة عام) للحصول على أول تيراواط.

ماذا عن الطاقة الشمسية؟ يَغمُر الأرض باستمرار ١٢٠٠٠٠ تيراواط من الطاقة الشمسية! ومن دون الشمس، سنكون صخرةً مُجمَّدةً تسبَحُ عبر الفضاء. يصِل إجمالي كمية الطاقة التي يَستهلِكها الإنسان خلال عام إلى ساعةٍ واحدة فقط من ضوء الشمس. ومن أجل توليد الثلاث تيراواط المستخدمة حاليًّا في الولايات المتحدة، يلزم مساحة صغيرة نسبيًّا. شكل ١٦-١ هو صورة مُعدَّلة ممَّا يستخدمه نيت لويس؛ فهو يُبيِّن المنطقة التي ستكون لازِمة، مِمَّا يُتيح كفاءة مُتواضِعة بنسبة ١٠٪، لإمداد الولايات المتحدة بجميع مُتطلَّباتها من الطاقة (حوالي ٣ تيراواط حاليًّا) أو لإمداد العالم بما سوف يحتاجه في عام ٢٠٥٠ (حوالي ٢٠ تيراواط). مساحة المربع الكبير المحدَّد في الشكل هي أصغر حتى من مساحة الأرض التي خصَّصناها بالفعل لزراعة الذُّرة والمحاصيل الأخرى، والتي تُعادل بالفعل فقط جمع الطاقة الشمسية من أجل الغذاء. لدَينا المساحة ولدَينا ما يكفي من الطاقة الشمسية؛ نحتاج فقط إلى التَّفاني لإنجاز الأمر.



شكل ١٦-١: المساحة التقريبية اللازمة للطاقة الشمسية (بكفاءة تحويل تبلغ ١٠٪) لتوفير حوالي ٣ تيراواط (الاستهلاك الحالي للولايات المتحدة من جميع أشكال الطاقة) أو ٢٠ تيراواط (ما سوف يَحتاجه العالم تقريبًا من الطاقة الخالية من الكربون بحلول عام ٢٠٥٠).

(٤) التمثيل الضوئي

أوجدت الطبيعة نموذجًا رائعًا لكيفية تحويل الطاقة الشمسية إلى مُنتَجات مُفيدة. تطوَّرت عملية التمثيل الضوئي عبر ملايين السِّنين إلى آليةٍ مُعقَّدة تعقيدًا جميلًا لتحويل ثاني أكسيد الكربون والماء إلى كربوهيدرات بالإضافة إلى الأكسجين:

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{sunlight}} (CH_2O) + O_2.$$

التمثيل الضوئي تفاعُل رائع. فهو يَستخلِص ثاني أكسيد الكربون من الغلاف الجوِّي (وذلك أمر جيِّد وبخاصَّة هذه الأيام)، ويُضيف الماء وأشعَّة الشمس (وكلاهما وفير ورخيص)، ويكون الكربوهيدرات (الطعام، والخشب، وكل شيء آخَر نحصل عليه من النباتات) بالإضافة إلى الأكسجين (وهو مادة جيدة صالحة للتنفس). ومع ذلك،

فالآلية التفصيلية لتحقيق ذلك مُعقَّدة للغاية. ونحن آخِذون في معرفة المزيد والمزيد عن الأمور الرئيسية التي تجعلها تعمل بشكلٍ جيِّد للغاية. من أهم هذه العوامل الحاجة إلى امتصاصٍ فعَّالٍ للضوء (الكلوروفيل يفعل ذلك) وتنسيقٍ مُرتَّبٍ بعناية للجُزيئات لإعداد سلسلة لنقل الإلكترونات. وعندما يُصبح كل شيء مُرتَّبًا بشكلٍ صحيح، يؤدي امتصاص الضوء بسرعة إلى فصل الشحنات. والسرعة وكفاءة القيام بذلك مُذهلة. أساسًا، كل فوتون يُمتَصُّ يؤدِّي إلى نقل الإلكترون في زمنٍ مُدَّته بيكو ثانية. (أنتِ أيضًا بحاجةٍ إلى معرفة كل البادئات في الاتجاه الآخر مُنخفِض القيمة: فكلَّما قسَّمتِ الثانية، ثُمَّ نواتج قِسمتها، على ١٠٠٠، تكون النواتج هي على الترتيب: مِيلِّي، ميكرو، نانو، بيكو، فيمتو، أتو، زيبتو ...) وهكذا، فإن البيكو ثانية هي ١٠⁻١٢ ثانية، وهي فترة بالكاد تكفي الجُزيء لأن يهتزَّ ولكنها وقتٌ كافٍ للإلكترون ليتحرَّك (قليلًا).

تُقلِّد مجموعة مُتنوعة من الطُّرق، التي عادةً ما يُطلَق عليها التمثيل الضوئي الاصطناعي، جُزيئات الطبيعة أو استراتيجيات الطبيعة. وقد خُلِّقَت بعض الأنظمة الجزيئية الوظيفية التي تعمل بشكلٍ لا يُصدَّق والتي تُحاكي العديد من الخطوات الأولية لعملية التمثيل الضوئي، وأبرَزُها ما قامت به المجموعة البحثية بجامعة ولاية أريزونا (البروفيسور ديفينز جوست، والبروفيسور توماس مور، والبروفيسور آنا مور). فمثلًا، يُمكن للبورفيرين، وهو نظير بِنيوي للكلوروفيل، أن يتَّصِل اتِّصالًا تَساهُميًّا بمانح إلكترون على جانب واحد، مثل مُركَّب الكاروتين، ومُستقبِل للإلكترون على الجانب الآخر، مثل مُركَّب الكينون (شكل ١٦-٢).

يُنشِّط امتصاصُ الضوء بواسطة البورفيرين إلكترونًا (مِمَّا يُشكِّل حالة مُثارة، *S)؛ فينتقل الإلكترون المثار إلى الكينون، ويُملأ المكان الشاغِر (الذي عادةً ما يُدعى ثقبًا) بنقل إلكترون من الكاروتين. وبذلك يعود البورفيرين إلى الوضع الذي كان عليه في البداية، جاهزًا لامتصاص فوتونٍ آخَر من الضوء، وقد كَوَّنَّا أشكالًا مُؤكسدة ومُختزَلة ومفصولة على كِلا الجانبَين. وهذا مُماثِل تمامًا لما يحدُث في غشاء التمثيل الضوئي، حيث يؤدِّي الامتصاص الضوئي بواسطة الكلوروفيل في نهاية المطاف إلى تقليل الكينونات على جانبٍ واحدٍ من الغشاء (حيث يُختزَل نيكوتيناميد أدينين ثنائي نوكليوتيد الفوسفات المؤكسد $NADP^+$ في النهاية إلى مُختصَر فوسفات ثُنائيِّ نوكليوتيد النيكوتين والأدنين المختزل NADPH، وتستمرُّ تلك العملية لاختزال ثاني أكسيد الكربون إلى الكربوهيدرات) وإلى جُزيئات مُؤكسَدَة على الجانب الآخَر من الغشاء (حيث يُؤكسَد الماء في النهاية إلى أكسجين).

وقد امتدَّ هذا المفهوم الأساسي ليَشمل جُزيئات أكبر، رُباعية وخماسية المكوِّنات، تتَّسِم بامتدادٍ أكبر لفصل الشحنات من ناحية كلٍّ من المسافة والزمن.

مانح = كاروتين

مُحَسِّس = بورفيرين

مُستقبِل = كينون

$$\text{D-S-A} \xrightarrow{h\nu} \text{D-S}^{*}\text{-A} \longrightarrow \overset{\oplus\ominus}{\text{D-S-A}} \longrightarrow \overset{\oplus\quad\ominus}{\text{D-S-A}}$$

شكل ١٦-٢: جُزيء ذو ثلاثة مُركَّبات (يُسمَّى ثالوثًا) يُحفَّز عن طريق الطاقة الموجودة في فوتون ضوئي للقيام بفصل الشحنات، مُمَثَّل بواسطة التردُّد ν في ثابت بلانك h.

(٥) خلايا السليكون الشمسية

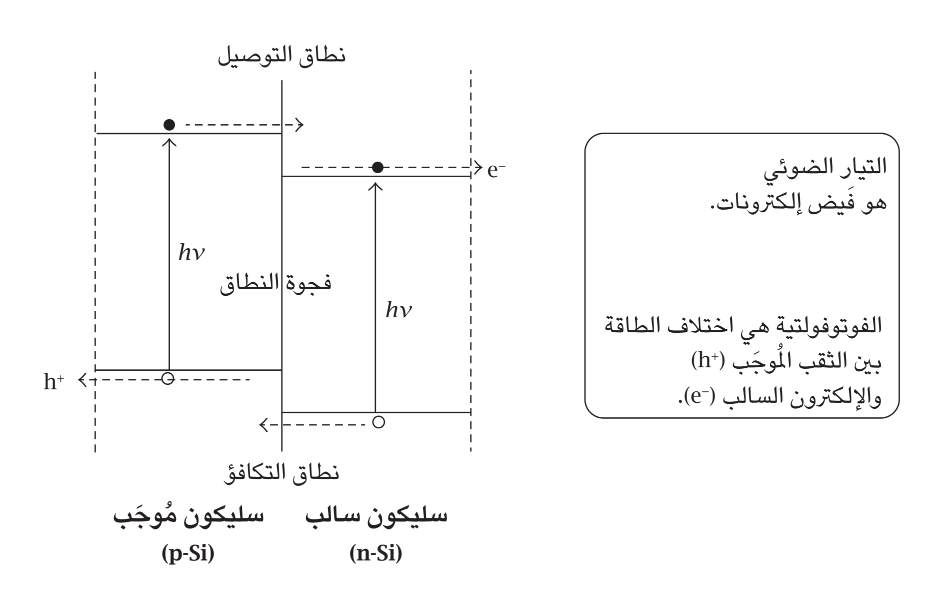
تَعتمِد مُعظم الخلايا الشمسية على السليكون. وينطبق هذا إلى حدٍّ كبير على تاريخ الخلايا الشمسية بأكمله (أكثر من ٥٠ عامًا). يُعتبَر السليكون مُنافسًا قويًّا، ويرجع ذلك أساسًا إلى أنه يتميَّز بنطاق امتصاص مِثالي تمامًا بالنسبة إلى أشعة الشمس. يحتوي ضوء الشمس على نطاق واسع من الأطوال الموجية؛ من حوالي ٣٠٠ نانومتر في الأشعة الفوق البنفسجية إلى أطوال موجية طويلة جدًّا في الأشعة تحت الحمراء. لكن أعيُنَنا يُمكن أن ترى فقط في المدى من حوالي ٤٠٠ إلى ٨٠٠ نانومتر (الطيف المرئي). يمتصُّ السليكون كل شيء إلى ما يَقرُب من ١١٠٠ نانومتر، حتى نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة. وتبيَّن أنَّ هذا يُشكِّل نطاق امتصاص ضوئي مثاليًّا، بالنظر إلى مدى الأطوال الموجية في ضوء الشمس. وعند التخطيط لتحويل الطاقة الشمسية، يُعتبَر الحصْد الفعَّال للضوء أول عنصر مُهم يؤخذ في الاعتبار. وعلى الرغم من أن السليكون يمتصُّ جميع الأطوال المَوجية حتى ١١٠٠ نانومتر، فإنه يتجاهَل الفوتونات ذات الطول الموجي الأعلى، وهي التي تحتوي

نصف الطاقة الشمسية الكلية تقريبًا. لكن الأمر أن تلك الفوتونات لا تَمتلِك طاقة كافية لتنشيط الإلكترونات؛ عادة ما تُسبِّب فوتونات الأشعة تحت الحمراء اهتزازات (حرارة) ولكنها لا تستطيع توليد حالات إثارة إلكترونية. وتُسمَّى الطاقة الأدنى التي يُمكن أن تُسبِّب الإثارة الإلكترونية في جُزيءٍ أو مادةٍ ما بفجوة النطاق الخاصة بهذا الجُزيء أو هذه المادة؛ وهي عبارة عن تباعُد الطاقة بين المدارات الأعلى المملوءة بالإلكترونات (أو ما يُسمَّى نطاق التكافؤ) وأدنى المدارات غير المملوءة (أو ما يُسمَّى بنطاق التوصيل). لذا فإن فجوةَ نطاق السليكون تبلُغ حوالي ١١٠٠ نانومتر أو ١,١ إلكترون فولت.

المحدِّد الثاني فيما يتعلَّق بحصْد الضوء هو كيفية استخدام الفوتونات العالية الطاقة. ففي حالة للفوتونات ذات الطاقة الأكبر من فجوة النطاق، تتحلَّل الطاقة الزائدة إلى طاقة اهتزازاتٍ أو إلى حرارة. لذا، فإن جميع الفوتونات، حتى تلك التي في نطاق الأشعة فوق البنفسجية ذات الطاقة العالية للغاية، لا تعمل أفضل من الفوتونات التي في فجوة النطاق. في الوقت الذي تكون فيه قد انتهيت من تنزيل رُتبة الفوتونات العالية الطاقة وفقْد الفوتونات المنخفِضة الطاقة (ما وراء فجوة النطاق)، فإن أفضل ما يُمكنك القيام به هو تحويل حوالي ٣٠٪ من إجمالي الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية. يحدث الحصد الأمثل في حالة مادَّة ذات فجوة نطاق تبلُغ حوالي ١٠٠٠ نانومتر. والسليكون قريب من المستوى المثالي؛ إذ يُمكن لأفضل خلايا السليكون الشمسية الحصول على ما يصل إلى ٢٠٪ من الكفاءة. تَستخدم الطبيعة الكلوروفيل، الذي يمتصُّ حتى ٧٠٠ نانومتر، وتستفيد من ذلك بشكل جيد. تَنجح معظم المواد الاصطناعية التي تُستَكْشَف من أجل الخلايا الشمسية في أن تحصد بكفاءة ما يصل إلى حوالي ٧٠٠ نانومتر ولكنها تُواجِه صعوبة في تجاوُز ذلك؛ لذا فالسليكون هو بالفعل منافس قوي.

يَتَّسِم السليكون أيضًا بأنه مُتعدِّد الاستعمالات. ففي خلية سليكون، تُستَخْدَم نفس المادة من أجل امتصاص الضوء وكذلك نقْل الشحنة. يُعالَج السليكون بكميات صغيرة ولكنها دقيقة للغاية من الشوائب التي تجعله إما من النوع n (الذي يُفضِّل تُوصيل الشحنات السالبة) أو النوع p (الذي يُفضِّل توصيل الشحنات الموجبة). وعندما يمتصُّ السليكون الفوتون، تُفضِّل الإلكترونات للانتقال إلى الجانب n (السالِب) وتنتقِل الفجوات إلى الجانب p (الموجَب). ويَنتج عن ذلك كهرباء ضوئية (سرَيان الإلكترونات)، يُمكن أن تصِل إلى ٣٠ ملِّي أمبير/سم^{٢} في ضوء الشمس الكامل، وجهد كهربي (طاقة فصل الشحنات عن بعضها البعض)، يُمكن أن يصِل إلى ٠,٦ فولت. على الرغم من أن فجوة

النطاق هي ١٫١ فولت، فالفولتية المستخلصة أقلُّ بشكلٍ كبيرٍ جدًّا؛ وذلك بسبب اختلاف الطاقة الناتج عند وَصْلة الموجب والسالب والفقْد الداخلي (شكل ١٦-٣).



شكل ١٦-٣: مُستويات الطاقة وحركة الإلكترون/الثقب الموجَب في خلية سليكون شمسية.

على الرغم من التاريخ والإنجازات المثيرَين للإعجاب، فإن للسليكون بعض نقاط الضعف؛ فغالبية الخلايا الشمسية تُنتَج حاليًّا من خلال تقطيع رقائق رقيقة من أسطوانات سليكون عالية النقاء أُحادية البلورة. وهذا أمر مُكلِّف للغاية، ومُستهلِك للطاقة، وأخيرًا مُبدِّد للسليكون النقي (حيث إنَّ ٤٠٪ من الأسطوانة النموذجية يُفْقَد على هيئة «شق»؛ نشارة ناتجة عن تقطيع الأسطوانة وصقل الرقائق). إذا كُنَّا نَعتزِم توسيع استخدام الطاقة الشمسية بشكلٍ كبير، فنحن بحاجة إلى خلايا مصنوعة من مواد أرخص يُمكن معالجتها ببساطة. فخلايا شمسية من شرائح رقيقة تستخدم السليكون غير المتبلوِر تُجنِّبُنا الحاجة لتكوين بلورات مُفرَدة كبيرة. لكن الكفاءة أقلُّ لأنَّ حركة الشحنات عبر المادة اللابلورية تكون أقلَّ كفاءة من التنقُّل في بلورةٍ واحدة. إجمالًا،

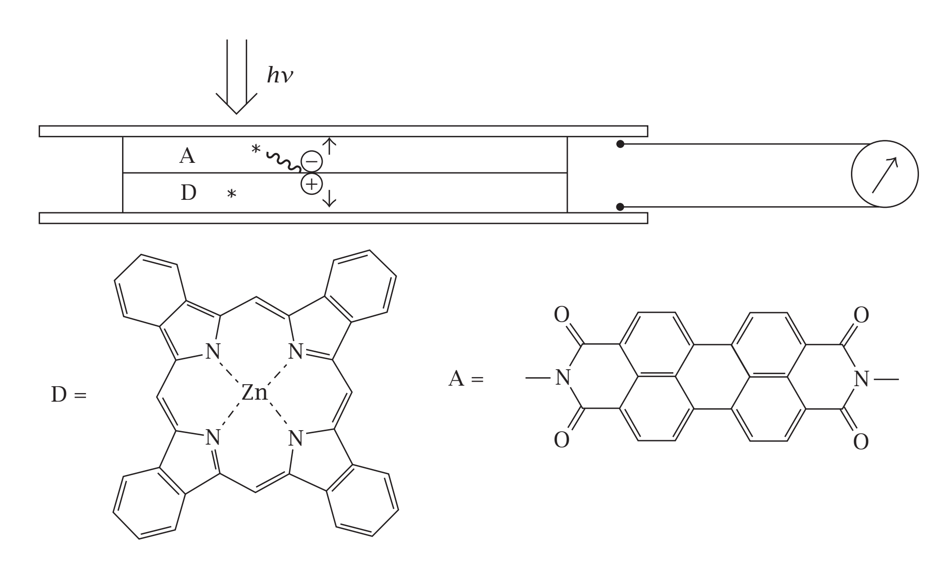
تبلُغ كفاءة تحويل الطاقة الشمسية حوالي ٥–٨٪ بالنسبة للسليكون غير المتبلوِر مُقابل ١٢–١٨٪ للسليكون الأحادي البلورية.

(٦) الخلايا الشمسية العضوية

تُسمَّى الجُزيئات العُضوية التي تمتصُّ الضوء بالأصباغ. عندما يَمتصُّ جُزيءٌ ما الضوء المرئي، يُمكننا رؤية التأثيرات؛ فالصبغة التي تَمتصُّ الضوء الأزرق تميل إلى أن تبدو حمراء، والصبغة التي تمتصُّ الضوء الأحمر تميل إلى أن تبدو زرقاء. ونحن نرى الجُزء الذي لا يُمْتَصُّ من الطيف؛ إذ يَنعكِس فتُلاحظه أعيُننا. من الواضح أن الطبيعة الأم قد اختارت اللون الأخضر باعتباره اللون الأساسي للطاقة الشمسية. فالكلوروفيل يمتصُّ كُلًّا من الأطراف الزَّرقاء والحمراء للطيف المَرئي، تاركًا فقط قِطعةً صغيرة من اللون الأخضر غير مُستخدَمة في الوسط.

أُعِدَّت أول خلية شمسية عضوية بالكامل في عام ١٩٨٦ من قِبَل سي دبليو تانج، الذي كان يعمل في شركة كوداك، حيث، طبعًا، يَعرِفون حقًّا كلَّ شيءٍ عن الضوء واللَّون. استخدَم تانج صبغتَين مُختلِفتَين امتصَّتا أجزاءً مُختلفَة من الطَّيف الشمسي، وكان لهما مُستويات طاقة مختلفَة (لا تَختلِف عن السليكون الموجَب والسليكون السالِب). وُضِعَت الصبغتان في أغشيةٍ رقيقةٍ بحيث يُمكِن لأيٍّ منهما امتصاص ضوء الشمس (شكل ١٦-٤).

تتضمَّن الخطوات المطلوبة لهذا النوع من الخلايا: (١) امتصاص الضوء من أيٍّ من الصبغتين. (٢) بلوغ الحالة المثارة للواجهة؛ المكان الوحيد الذي تكون فيه جُزيئات المانح والمستقبِل على اتِّصال مُباشر بعضها مع بعض. (٣) فصل الشحنة على السطح عن طريق تحريك الإلكترونات إلى طبقة المستقبِل والفجوات الموجَبة إلى الطبقة المانحة. وأخيرا (٤) نقْل تلك الشحنات في اتِّجاهَين مُتعاكسَين إلى أقطاب الجمع. ثمَّة صعوبات كبيرة في كلٍّ من هذه الخطوات، ويَرجِع ذلك في المقام الأول إلى أن المواد العضوية تتصرَّف بالأساس بشكلٍ مُختلِف عن السليكون. عندما يكون الإلكترون مُثارًا في السليكون، فإنه يتحرَّك مُباشرةً نحو نطاق التوصيل ويكون مُتحرِّكًا كإلكترون حرٍّ ويُخلِّف وراءه ثُقبًا مُوجَب الشحنة، وهو أيضًا حُرُّ الحركة. إنَّ الحالة المثارة في جُزيء عُضوي لا تفقد بسهولة إلكترونًا إلى جُزيء مُجاوِر؛ فالطاقة اللازمة لتوليد جُزيء مؤكسَد ومختزَل كأقرب الجُزيئات المجاوِرة تكون مُرتفعةً بشكلٍ عام عندما يكون الجُزيئان المتجاوِران مُتطابقَين.



شكل ١٦-٤: خلية شمسية عضوية ثنائية الطبقات. (استُخدِمَتِ النسخة الأصلية من بحث سي دبليو تانج فثالوسيانين الزنك مانحًا (D) وصبغة البيريلين مُستقبِلًا (A).)

وهكذا، يُمكن اعتبار الحالة المثارة كزوجَين مُتلازمَين من ثقب/إلكترون مُرتبطَين معًا على نفس الجُزيء، وهذه الحالة تُسمَّى أكسيتون. ولحُسن الحظ، فالأكسيتون مُتحرِّك. والطبيعة تُدرِك هذا تمامًا؛ وتُستخدَم المئات من جُزيئات الكلوروفيل كهوائيات، لمجرَّد امتصاص الضوء وتداوَل الأكسيتون حتى يَصِل إلى «زوج خاص» من جُزيئات الكلوروفيل مُعَدًّا إعدادًا مُلائمًا لنقل الشحنة.

لذا تحتاج الحالة المثارة، أو الأكسيتون، في الخلايا الشمسية العُضوية إلى التجول، عن طريق الانتِشار العشوائي، حتى تَصِل إلى الواجهة البَينية؛ وهناك فقط تعثُّر على أقرب جار مُختلِف عنها. يُختار زَوج الجُزيئات (المانِح والمستقبِل) اختيارًا مُحدَّدًا حتى يُمكِن لنقل الإلكترون أن يكون مُناسبًا. وبصرفِ النظر عمَّا إذا كان الذي وصل إلى الواجهة البينية أكسيتونًا مانحًا أو أكسيتونًا مُستقبلًا، سيَنتقِل إلكترون إلى طبقة المستقبِل وسيتحرَّك ثقبٌ إلى طبقة المانح. ومع ذلك، يَتعيَّن علينا الآن نقل الشحنات عبر السُّمك الكامل لكل طبقةٍ من أجل إيصالها إلى أقطاب الجمع، وعمومًا فالمواد العضوية ليسَت مُوصِّلات جيدة

للشحنات الكهربائية. لذا، فإن ما يلزم في هذا النوع من الخلايا الشمسية هو ميزتان مُتناقِضتان؛ فالامتصاص الجيد للضوء يتطلَّب غِشاءً أكثر سُمكًا، لكن الجمع الجيد للشحنات يحتاج إلى طبقاتٍ أرق. ليس من المفاجئ أنَّ كفاءة خلية تانج الأولية كانت أقل من ٠٫٥٪.

وقد اتَّخَذت التحسينات في الخلايا الشمسية العُضوية مَسارَين، يُعالِجان هاتين الضرورتين المتعارِضَتَين. أحدهما هو تخشين الواجهة البينية بحيث يُمكن لجُزيئات أكثر أن تكون أقرَبَ إلى نظيرها المعاكس. وفي الحالة المِثالية، ما يُمكن تشكيله هو مزيج من المادَّتَين (المانِحة والمستقبِلة) بحيث يكون هناك دائمًا اتِّصال بين كلِّ الجُزيئات المانحة وكلِّ الجُزيئات المستقبِلة، بل إن بعضَها يَختَرِق مناطق بعضٍ على نطاقٍ واسع. وتُسمَّى هذه الخلية بخلية وصلة غير مُتجانِسة، وتُتيح سُمكًا أكبر نِسبيًّا وامتصاصًا جيدًا للضوء، حتى إنَّ أي أكسيتون لا يُضطرُّ أبدًا إلى الابتعاد بعيدًا جدًّا ليَجِد نظيرًا ينقل إليه الشحنة. أما الاستراتيجية الأساسية الثانية فهي تحسين التوصيلية الإلكترونية للمواد العضوية.

مثَّلت المواد العضوية التي تُوصِّل الكهرباء مفهومًا جديدًا تمامًا. عمومًا، المواد العُضوية هي مواد بلاستيكية، مُناسبة لعزْل السلك عمَّا حوله، وليسَت السلك نفسه. وقد أقرَّتْ جائزة نوبل في عام ٢٠٠٠ بالجُهد العلمي لآلان هييجر، وآلان ماكديارميد، وهيديكي شيراكاوا في إثبات أنَّ المواد العضوية التي تَمَّ تركيبها تركيبًا مناسِبًا يُمكن أن تكون مُوصِّلات مُمتازة للكهرباء. فما يحتاجه التوصيل هو عدَم توضُّع واسع النطاق للمدارات الجُزيئية يُصاحبه بعض الإشابة؛ أي إلكترونات أو فجوات إضافية مُشَكَّلَة عن قصدٍ ويُمكن تحريكها بسهولة حول الشبكة الجُزيئية التي تتَّسِم بعدم توضُّع واسع النطاق. ويُقدِّم البولي أنيلين مثالًا كلاسيكيًّا (شكل ١٦-٥).

عند إزالة الإلكترونات من أزواج النيتروجين غير المرتبطة في البولي أنيلين، فإن الفجوات المتبقية (النيتروجينات المؤكسَدة ذات الشحنات الموجَبة) تكون مُتحرِّكة بشكلٍ ملحوظ. يحدُث التوصيل الكهربائي الأمثل عندما يتأكسد نصف النيتروجينات بالضبط. يقلُّ التوصيل إذا اخْتُزِل البولي أنلين أو تأكسَدَ تأكسُدًا مُفرِطًا، أو إذا فقدت النيتروجينات بَرْتَنَتَها (التي تجعل النيتروجينات غير مُتكافئة وتُصلح الفجوات في المواضع التي تتطلَّب ذلك). تُستخدم بوليمرات عضوية مُوصِّلة مُماثلة، وأبرزُها البولي ثيوفين، بشكلٍ مُنتظِم في الخلايا الشمسية. بدأت الخلايا الشمسية العضوية الخالِصة تُخلِّف أثرًا، ويَرجِع ذلك في المقام الأول إلى أنها تُبشِّر بمُعالجة أبسط وأرخص. تجاوزت مُعدَّلات الكفاءة ٥٪، كما

تُفيد التقارير بانتظام بتحسُّن العائدات المتأتِّية. وشرعت بِضع شركات في تسويق خلايا شمسية عضوية (كوناركا، وبليكسترونيكس، وريزو).

لوكو إميرالدين
(عديم اللون، غير مُوصِّل)

$-2e^-$

$-2H^+$

إميرالدين
(أخضر، مُوصِّل)

إميرالدين قاعدي
(أزرق، غير مُوصِّل)

$-2e^-$

بيرنيجرأنيلين
(أسود، غير مُوصِّل)

شكل ١٦-٥: تركيبات وخواص البولي أنيلين.

(٧) الخلايا الشمسية المستحثَّة بالصَّبغات

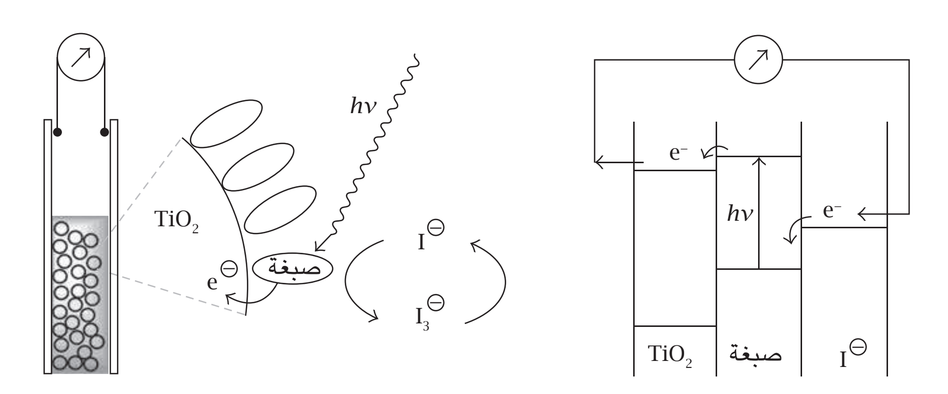
الخلية الشمسية المستحثَّة بالصبغة هي نوع مُهجَّن من الخلايا، يَستخدِم أشباه مُوصِّلات غير عضوية وصبغة عضوية. في الخلية الشمسية المستحثَّة بالصبغة، تُوَزَّع الوظائف الثلاث الأساسية كلها على نحوٍ مُنفصِل، مما يُتيح إمكانية تحسين كل وظيفة بطريقة مستقلَّة. فتُختار صبغة لامتصاص الضوء؛ ويُستخدَم شِبه مُوصِّل لنقل الإلكترونات؛ ويُستخدَم مكون ثالث لنقل الفجوات الموجبَة. حاليًّا، أكثر وسائط نقل الإلكترونات شيوعًا في الخلايا الشمسية المستحثَّة بالصبغة هو ثاني أكسيد التيتانيوم. ثاني أكسيد التيتانيوم هو شِبه مُوصِّل ذو فجوة عريضة النطاق، وهو ما يَعني ببساطة أنه لا يُمتصُّ على الإطلاق في المدى المرئي من الطيف، وإنما يُمتصُّ فقط في نطاق الأشعة الفوق البنفسجية.

ثاني أكسيد التيتانيوم هو خِضاب أبيض شائع يُستخدَم للدهانات. (الخِضاب هي مواد تلوين حُبيبية غير قابلة للذَّوبان، في حين أن الأصباغ هي مواد تلوين قابلة للذوبان.) يُوجَد ثاني أكسيد التيتانيوم أيضًا في مَعجون الأسنان وفي مجموعة مُتنوِّعة من المواد التجارية الأخرى؛ فهو رخيص وغير ضار. عندما يَمتصُّ ثاني أكسيد التيتانيوم أشعَّةَ الشمس، فإن لدَيه القُدرة على إحداث تأثير فوتوفولتي جيد، ولكنه يمتصُّ فقط الأشعة الفوق البنفسجية، التي هي أقلُّ من ٥٪ من ضوء الشمس. ومع ذلك، إذن كان يُمكِن للصبغة أن تُمتَصَّ بِشدَّة على سطح ثاني أكسيد التيتانيوم، وتكون طاقة الحالة المثارة للصبغة مُناسِبة لنقل إلكترون إلى نطاق توصيل ثاني أكسيد التيتانيوم، عندئذٍ يُمكِن البَدء في تأثير فوتوفولتي من قبل جميع الفوتونات التي تمتصُّها الصبغة. وهذا ما يُسمَّى تحسُّس الصبغة، وهو يُوسِّع بشكلٍ كبيرٍ نطاق الفوتونات التي يُمكِن حصدُها.

العنصر الحاسم التالي هو وسط نقل الثقب، والذي يجِب أن يُضيف المزيد من الإلكترونات إلى الصبغة المؤكسَدة. مرَّةً أخرى، يجِب أن تكون مستويات الطاقة مناسبة لنقل الإلكترون (أو الثقب) بكفاءة. يجِب أن يكون التناظُر مع ثالوث عملية البناء الضوئي الاصطناعي واضحًا هنا. وتُشبِهُ الصبغة البورفيرين (في الواقع عادةً ما تكون البورفيرين) إذ تُوضَع في الوسط بين مانح ومستقبل. بعد أن يَخلُق فوتون حالةً مُثارة، تُدفع الإلكترونات في اتِّجاهٍ واحد (نحو المستقبِل أو وسط نقل الإلكترون) وتُجْذَب من الجانب الآخر (عادةً، ما يُعتبَر ذلك نقلًا وإبعادًا لثقوب مُوجبة وليس جذبًا للإلكترونات).

مَوطِن قوَّةِ الخلية الشمسية المستحثَّة بالصَّبغة هو نَسَقها الهندسي. حيث يتشكَّل ثاني أكسيد التيتانيوم على شكل غِشاء رقيق من الجُسيمات النانوية، مثل طبقة رقيقة من الرمل ولكن بحُبَيباتٍ صغيرة للغاية. وفي المختبَر الخاص بنا، نصنع أغشية رقيقة من جُسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية بنَشْرِ مخلوطٍ مُعلَّق رقيق أو عجينة رقيقة من الجُسيمات الرطبة عبر قُطب عليه شريط شفَّاف (شريط سكوتش عادي) على الجانبَين. يضع الشريط حدًّا يحدُّ من سُمك العجينة حيث تمتدُّ إلى حوالي ٥٠ ميكرومتر. بعد إزالة الشريط وتجفيف المذيب، تُسَخَّن الجسيمات النانوية بما يكفي لربطها معًا (فيما يُعرَف بالتلبيد) دون تذويبها أو فقدِها لمنطقة سطحها العالية بشكلٍ لا يُصدَّق. والخلية النموذجية للاختبار في المختبَر هي سنتيمتر مربع واحد (وبعد التلبيد، يبلُغ سمكها حوالي ١٥ ميكرومترًا). يُمكن أن يحتوي سنتيمتر مربع واحد علىمساحة سطح داخلية تصل

إلى ١٠٠٠ سنتيمتر مربع! هذا السطح نشط للغاية ويُمكن أن يمتصَّ جُزيئات الصبغة على المواقع السطحية المتاحة من ثاني أكسيد التيتانيوم. وإذا اخترت المجموعات الوظيفية المناسِبة في جُزيء الصبغة خاصَّتك (يبدو أن الأحماض الكربوكسيلية تعمل بشكل أفضل)، فيُمكن أن تكسُوَ طبقةٌ أحادية كاملة من الصبغة سطح ثاني أكسيد التيتانيوم. مع هذه المساحة السطحية الضخمة، يُمكن لطبقةٍ من جُسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية بسُمك ١٥ ميكرومترًا فقط أن تمتصَّ ما يكفي من الصبغة في طبقة جُزيئية واحدة فقط لامتِصاص غالبية الطيف الشمسي. ويَرتبِط كل جُزيء من الصبغة مُباشَرة بشبكة ثاني أكسيد التيتانيوم بحيث يكون الإلكترون المثار مُتاحًا على الفور للانتقال إلى وسط نقل الإلكترون (ثاني أكسيد التيتانيوم عبارة عن شِبه مُوصِّل جيد للغاية من النوع السالب). باستخدام صبغة قاعدتها من الروثينيوم مع مُثبِّتات الكربوكسيل. سجل برايان أو ريجان ومايكل جراتسيل نسبة كفاءة تحويل الطاقة الشمسية تُقارِب من ١١٪ في التقرير الأول عن هذا النوع من الخلايا. كان ذلك في عام ١٩٩١، ولم تتحسَّن مُعدَّلات الكفاءة إلا قليلًا منذ ذلك الحين؛ ويبدو أنهما قد حصلا على كل شيء من أول مرة. إنَّ الحصاد الضوئي بالصبغة مُمتاز، كما أن جمع الإلكترونات بواسطة ثاني أكسيد التيتانيوم فعَّال للغاية (شكل ١٦-٦).



شكل ١٦-٦: الخصائص الأساسية لخلية شمسية مُستحثَّة بالصبغة.

لم أذكُر بعدُ وَسَط نقل الثقوب، وتلك، في الواقع، هي الحلقة الضعيفة في الخلية الشمسية المستحثَّة بالصبغة. الشيء الوحيد الذي يُجدي نفعًا طيِّبًا في الوقت الحالي هو استخدام محلولٍ يحتوي على اليوديد. اليوديد هو عامل مُختزل مُتوسِّط، وهو مُناسِب لِمَنح إلكترون إلى الصبغة المؤكسَدة. يُتيح إبقاء غِشاء صبغة الجُسيمات المتناهية الصِّغَر منقوعة بالكامل في محلول اليوديد لأيونات اليوديد الوصول إلى كلِّ السطح. وعندما يتأكسَدُ اليوديد نفسه، فإنه يَتحوَّل إلى ثُلاثي اليوديد ($3I^- \longrightarrow I_3^- + 2e^-$)، الذي يُمكن أن ينتشِر مُنتقِلًا إلى القطب المضاد ويستعيد الإلكترونات لإعادة توليد اليوديد ($I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^-$). وهكذا يقوم اليوديد بِدَور مُرَحِّل إلكتروني من خلال تفاعُلات الأكسدة والاختزال التي يقوم بها؛ حيث يُسْقِط الإلكترونات إلى الأصباغ المؤكسَدة عند الحاجة إليها، ثم يَلتقِط المزيد من الإلكترونات عند القطب المضاد. النتيجة الصافية هي إلكترونات تُضَخُّ إلى القطب الكهربائي العامل (من نطاق التوصيل لثاني أكسيد التيتانيوم) وتُسحب عند القطب الكهربائي المضاد (نحو ثُنائي الأكسدة والاختزال وهما اليوديد وثلاثي اليوديد).

يَتوافَق التيار الكهروضوئي من هذه الخلية مع عدد الإلكترونات المتدفِّقة في الدائرة الخارجية. وفي خلية جيدة، يُمكِن أن يَصِل هذا إلى ٢٠ ملِّي أمبير/سنتيمتر مربع تحت ضوء أشعة الشمس العادي. إنَّ الجُهد الضوئي من خلية شمسية مُستحثَّة بالصبغة هو الفرق تقريبًا بين طاقة الإلكترونات التي تأتي إلى القطب العامل (مُستوى الطاقة في نطاق التوصيل لثاني أكسيد التيتانيوم) وطاقة القطب المقابل (بتَوازُنٍ مع ثُنائي الأكسدة والاختزال وهما اليوديد وثلاثي اليوديد). ويُمكن أن يصِل الجهد الضوئي إلى حوالي ٠٫٧ فولت إذا كان هناك فقدٌ ضئيل في مَوضع آخَر في النظام. وعمومًا، فإنَّ هذه القِيَم تؤدِّي إلى مُعدَّلات كفاءة تحويل تُقارِب ١٠٪.

تكمُن الميزة الأساسية للخلايا الشمسية المستحثَّة بالصبغة في بساطتها ورخص تكاليف بنائها. فكلُّ المواد تُستخدَم بكميات صغيرة دون مُتطلَّبات النقاوة الصارمة لخلايا السليكون. وحاليًّا، بدأت شركة واحدة (داي سول) في تسويق الخلايا الشمسية المستحثَّة بالصبغة. ومع ذلك، فمِن الواضح أن نقطة الضعف الصارخة هي الحاجة إلى حالة سائلة تَسمَح بنشر اليوديد داخل مَسامِّ الجُسيمات النانوية. بُذلت العديد من الجهود على مدى سنوات عدة لإيجاد صورة من الحالة الصُّلبة للخلية الشمسية ذات الصبغة، ولكن إلى الآن لم يُحدِث أيُّ شيءٍ تحسُّنًا كبيرًا في الصورة الأصلية.

(٨) الكيمياء الضوئية الشمسية

كلُّ ما سبق مُذهِل تمامًا بالطبع. ومع ذلك، فإننا حتى الآن لم نُفكِّر إلا في تحريك الإلكترونات في الجوار؛ والكيمياء الحقيقية في هذه العمليات قليلة جدًّا، إنَّ كنتَ تعتقِد أن الكيمياء تعني تغيير الجُزيئات إلى جُزيئات مختلفة. ماذا عن استخدام الطاقة الشمسية للقيام بكيمياء حقيقية؟ ذاك هو ما تفعله الطبيعة في التمثيل الضوئي. إنَّ صُنع الجُزيئات الحقيقية من مُجرَّد ثاني أكسيد الكربون والماء هو كيمياء رائعة جدًّا. إنَّ مسألة مُحاكاة التمثيل الضوئي بالضبط هي أمرٌ مُبهِر للغاية للكيميائيِّين المتواضِعين، لكنَّنا نحلُم به. لذا مِن هذا المنظور، حدودكِ الوحيدة هي خَيالك. ما هي التفاعُلات المفيدة التي يَنبغي أن نُحاول ابتكارها، باستخدام ضوء الشمس كمصدر للطاقة؟

أحد الأساليب هو تطوير تفاعُلات بسيطة، بدءًا بالمواد الوفيرة وانتهاءً بمُنتجات عالية الطاقة. تفتيت الماء إلى الهيدروجين والأكسجين هو المثال الكلاسيكي، ولكن يُمكنك أيضًا تصوُّر التفاعُلات التي تَختزِل ثاني أكسيد الكربون إلى أشكال أخرى مُختلفة. ولكي تكون التفاعُلات مُفيدة حقًّا، يجِب أن تجمع كمية كبيرة من الطاقة (من ضوء الشمس) وأن تُولِّدَ وقودًا يُمكنه إرجاع تلك الطاقة بسهولة عند الاحتراق (أو في خلية وقود). من خلال فحص درجات حرارة احتراق أنواع الوقود المختلفة، يُمكننا أن نرى بالضبط مقدار الطاقة التي يتطلَّبها الأمر لتخليق تلك الأنواع من الوقود (الحفاظ على الطاقة). يتطلَّب فصل الماء ٢٨٦ كيلوجول/مول. عند إجراء ذلك عن طريق التحليل الكهربائي، فإنه يتطلَّب ١٫٢٣ فولت (كحدٍّ أدنى). إعادة مَزْج الهيدروجين والأكسجين يُولِّد نفس الطاقة وهي ٢٨٦ كيلوجول/مول أو يُنتج ١٫٢٣ فولت في خلية وقود (في ظروفٍ مِثالية). الهيدروجين هو مصدر قوي للغاية للطاقة. بما أنَّ مولًا من الهيدروجين يزِن ٢ جرام فقط، كوقود، فإن مُحتوى الطاقة فيه هو ١٤٣ كيلوجول/جرام أو ٣٤ كيلوكالوري/جرام. مُقارنةً بأنواع الوقود الأخرى، يتَّسِم الهيدروجين بأنه غَنيٌّ بالطاقة بشكل لا يُصدَّق. لهذا السبب غالبًا ما تَسمعين تكهُّناتٍ حول اقتصاد الهيدروجين (على عكْس اقتصاد الوقود الأحفوري). احرصي على أن تتذكَّري أنَّ الهيدروجين هو الوقود فحسْب (أي حامل للطاقة، وليس مصدر الطاقة نفسه). كمية الهيدروجين الحُرِّ الموجودة في الطبيعة لا تكاد تُذكَر؛ فهو أكثر استقرارًا عندما يَدخُل في تكوين الماء. لذا عندما يُروِّج شخص ما للهيدروجين على

أنه وقود المستقبل، تأكَّدي أن تسأليه من أين يُخطِّط للحصول على الهيدروجين. لا بُدَّ أن يكون من الماء، باستخدام الطاقة الشمسية، بالطبع.

مُحتوى الطاقة من الوقود (أو الطاقة اللازمة للإنتاج الوقود) بالكيلوجول لكل جرام:

الهيدروجين:

$$H_2 + 0.5O_2 \longrightarrow H_2O + 286kJ/mol$$

(مقدار الطاقة الناتج يُعادل ١٤٣ كيلوجول/جم من الهيدروجين.)

الغاز الطبيعي:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 802kJ/mol$$

(مقدار الطاقة الناتج يعادل ٥٠ كيلوجول/جم من الميثان.)

الجازولين:

$$C_8H_{18} + 12.5O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 5244kJ/mol$$

(مقدار الطاقة الناتج يعادل ٤٦ كيلوجول/جم من الأوكتان.)

الكحول:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 1380kJ/mol$$

(مقدار الطاقة الناتج يعادل ٣٠ كيلوجول/جم من الإيثانول.)

الخشب:

$$(CH_2O) + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 470kJ/mol$$

(مقدار الطاقة الناتج يعادل ١٦ كيلوجول/جم من الكربوهيدرات.)

التفاعُل الأخير هو العكس تمامًا لعملية التمثيل الضوئي. وبما أنَّ عكس أيٍّ من التفاعُلات المذكورة أعلاه هو أمر يصعُب تحقيقه كيميائيًّا، فإن العديد من العُلماء ببساطة يدَعُون الطبيعة تُنجِز بنفسها عملية التمثيل الضوئي الطبيعي ويُحاولون تكييف أو تعديل العملية. على سبيل المثال، حُوِّلَت عملية التمثيل الضوئي عن طريق إضافة الإنزيمات المناسبة (الهيدروجينيز) التي تأخُذُ المنتجات الأولية لعملية التمثيل الضوئي وتستخدمها لاختزال المياه لتوليد الهيدروجين. تعمل أمثلة أخرى على المنتَجات الطبيعية لعملية التمثيل الضوئي وتُعدِّلها بعد ذلك، مثلًا، عن طريق تحويل الكربوهيدرات إلى الإيثانول (التخمير). يبحث آخرون عن نباتاتٍ جديدة تكون مُنتجات التمثيل الضوئي خاصَّتها مُفيدة فائدة مُباشرة. على سبيل المثال، في البرازيل، تقطُر «شجرة الديزل» عُصارةً صالحةً لاستخدامها كوقود ديزل بقدْرٍ أدنى من المعالجة. إنَّ استخدام التمثيل الضوئي الطبيعي لدفع عملية إنتاج الوقود الحيوي هو مجال آخِذٌ في النمو.

الخُلاصة

آمُل أن أكون قد تمكنتُ من إعطائك فكرة حول التحديات الكبرى والإثارة الكبرى التي تُمثلها الكيمياء في وقتنا الحاضر. إنها طريقة تفكير بشأن العالَم، وصولًا إلى مستوى الجُزيئات. دائمًا ما أقول لطُلَّابي إنني أريدهم أن «يُفكروا مثل الجُزيئات»؛ كيف تبدو الجُزيئات؟ ماذا تُريد أن تفعل؟ ولماذا تُريد أن تفعله؟ إذا استطعت أن تُفكِّر مثل جُزيء، عندئذٍ تكون كيميائيًّا.

إنني آخِذٌ في التقدُّم في العمر حتى إن الناس بدءوا يسألونني عما إذا كنتُ أستعدُّ للتقاعُد عمَّا قريب. ودائمًا ما أُجيبهم بنفس الطريقة؛ «لن أفعل طالما أستَمتِع وأفعل شيئًا هامًّا.» تظلُّ كِلتا هاتَين النُّقطتين حقيقيَّتَين للغاية لي. وأتمنَّي الأمر نفسه لكِ. اقضِ وقتًا عظيمًا مع مُحاضرات الكيمياء الخاصة بكِ وأبقِ ذهنكِ مُنفتِحًا على كل الاحتمالات التي تَنتظركِ. لقد كنتِ دائمًا طفلةً رائعة، وأنا أتطلَّع إلى الاستماع إلى كلِّ التفاصيل بشأن ما تَختارِينَ أن تقُومي به في حياتِك.

مع حبي

العم كارل

قراءات إضافية

Bard, A. J.; Fox, M. A. Artificial photosynthesis: Solar splitting of water to hydrogen and oxygen. *Accounts of Chemical Research* 1995, *28*, 141–145.

Hambourger, M.; Moore, G. F.; Kramer, D. M.; Gust, D.; Moore, A. L.; Moore, T. A. Biology and technology for photochemical fuel production. *Chemical Society Reviews* 2009, *38*, 25–35.

Lewis, N. S. Powering the planet. *MRS Bulletin* 2007, *32*, 808–820.

O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* 1991, *353*, 737–740.

Sarquis, M.; Sarquis, J. *Fun with Chemistry*, Vols. 1-2, Institute for Chemical Education, Madison, WI, 1995.

Shakashiri, B. Z. *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*, Vols. 1–4, University of Wisconsin, Madison, WI, 1983–1992.

الفصل السابع عشر

الفلزات والميكروبات والوقود الشمسي

هاري بي جراي
معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا
جون إس ماجيار
كلية بارنارد

هاري بي جراي هو أستاذ كرسي أرنولد بيكمان في الكيمياء والمدير المؤسِّس لمعهد بيكمان في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا في باسادينا، بكاليفورنيا. بعد إنهاء دراساتِه العُليا في جامعة نورث ويسترن وأبحاث ما بعد الدكتوراه في جامعة كوبنهاجن، انضمَّ إلى هيئة تدريس الكيمياء في جامعة كولومبيا، حيث قام في أوائل الستينيات بتطوير نظرية المجال الليجندي لتفسير البِنى الإلكترونية وتفاعُلات الاستبدال في مُعقَّدات الفلزات. بعد انتقاله إلى معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا في عام ١٩٦٦، بدأ العمل في مجال الكيمياء الحيوية غير العُضوية والكيمياء الضوئية غير العضوية، وباحثًا في البروتينات المعدَّلة بالروثينيوم في أوائل الثمانينات؛ حيث اكتشَف مع زملاء العمل أنَّ الإلكترونات يُمكن أن تدلُف بسرعة لمسافاتٍ جُزيئية طويلة من خلال هياكل عديد الببتيد المطوية. في السنوات التالية، قام بالتعاون مع جيه آر وينكلر بتطوير طُرُق لتثبيط وَميض الليزر، والتي مهَّدَت الطريق لاستيضاح العوامل التي تتحكَّم في سَرَيان الإلكترون خلال البروتينات التي تُعدُّ مُكوِّناتٍ أساسيةً للجهاز التنفُّسي، وأنظمة التمثيل الضوئي، والأنظمة البيولوجية الأخرى للاختزال والأكسدة.

جون إس ماجيار هو أستاذ مساعد في الكيمياء في كلية بارنارد، وكلية الفنون الحرة للنساء في نيويورك والتابعة لجامعة كولومبيا. حصل على

درجة البكالوريوس مع مرتبة الشرف في الكيمياء من كلية دارتموث، في هانوفر، نيو هامشاير؛ حيث أجرى أبحاثًا جامعية مع العميد إي ويلكوكس عن التحليل الطيفي لأكسيد النيتريك المرتبِط مع الكوبالمينات. حصل على درجة الدكتوراه مع هيلاري أرنولد جودوين من جامعة نورث ويسترن، بإيفانستون، بولاية إلينوي، في فحص الآليات الجُزيئية للتسمُّمِ بالرصاص. وبعد الدكتوراه عمل باحثًا في الكيمياء مع هاري جراي في معهد بيكمان في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا، في باسادينا، كاليفورنيا، حيث درس ديناميكيات البروتين وحركية انتقال الإلكترون في السيتوكروم c. عمل ماجيار وطُلَّابُه في مرحلة البكالوريوس في بارنارد، ماجيار على توضيح آليات استخلاص الفلزات وتنظيمها في الكائنات الحية الدقيقة المهمة بيئيًّا، بما في ذلك البكتيريا الزَّرقاء البحرية «بروكلوروكوكس» Prochlorococcus.

عزيزتي أنجيلا

كان من دواعي سُرورنا أن نراكِ في عطلة نهاية الأسبوع الماضي! نحن سعداء جدًّا أنكِ استطعتِ زيارتنا في باسادينا بينما كنتِ في لوس أنجلوس لمشاهَدة مباراة فريق بادريس في ستاد دودجر. (سمِعنا أنها كانت مُباراة مُثيرة للغاية!) نأمُل أنَّ رحلتك للعودة إلى جامعة كاليفورنيا في سان دييجو كانت هادئة، وأنَّ حركة المرور على الطريق السريع ٥ لم تكن سيئة للدرجة. (كل هذه السيارات، وحرْق البنزين، وإطلاق ثاني أكسيد الكربون في الجو ... يجب أن يكون هناك طريق أفضل!)

لقد فكَّرنا كثيرًا هذا الأسبوع في الأسئلة التي طرحتِها علينا مساء السبت. لقد أعربتِ عن استيائكِ من الوضع الحالي للبيئة والمناخ العالَمي المتغيِّر، والقلق بشأن الاعتماد البشري على الطاقة الأحفورية. سألت: ماذا يُمكن لشابٍّ أن يفعل حيال ذلك؟

وجوابنا هو: الكيمياء! اسمحي لنا أن نُفسِّر.

لكي تضعي نفسك في الإطار العقلاني السليم، خُذي نُزهةً على الأقدام نُزولًا من التلِّ من عند الحرَم الجامعي الرئيسي لجامعة كاليفورنيا في سان دييجو في لا جولا، وصولًا إلى الشاطئ. سِيري على رصيف شاطئ سكريبس، أو عبْرَ الشاطئ وتطلَّعي نحوَ الأفُق وراء القوارب الشِّراعية وراكِبي الأمواج، وسوف تَرَين مساحةً شاسعةً من الماء، الذي يُغطِّي

٧١٪ من سطح الأرض. إنَّ السِّمة الوحيدة الأكثر بُروزًا للأرض من الفضاء هي المحيط العالَمي، والذي يحوي ٩٧٪ من مياه الأرض، و٩٥٪ منها غير مُستكشَفة.

من اللافت للنظَر أن إحدى الطُّرق لمعرفة المزيد عن الحياة في المحيطات هي من الفضاء. فمن فوق الأرض عاليًا، يُمكن لأقمار التصوير الصناعية في وكالة ناسا أن تكشف عن امتصاص اللون الأخضر المميَّز، والانبعاث الضوئي البرتقالي الأحمر للكلوروفيل. والكلوروفيل هو الجُزيء الذي يُعطي النباتات الخضراء لونها، ويستخدمه النباتُ لتصيُّد الطاقة من أشعة الشمس، ونقل الإلكترونات عبر الخلية (شكل ١٧-١). فمن خلال النظر إلى لون المحيط، يُمكن للعُلَماء الذين يستخدمون هذه الأقمار الصناعية تتبُّع تكاثُر العوالِق النباتية المضيئة في جميع أنحاء العالَم، ويُمكنهم ربْط حدوث هذا التكاثُر بالعوامل البيئية والظروف.

شكل ١٧-١: الكلوروفيل، الصبغة الخضراء في النبات، الذي يحتوي على الماغنسيوم.

والآن، من الرصيف أو الشاطئ، انظُري إلى الماء عند قدَميك عن كثَب. قد تبدو المياه صافيةً، ولكنها موطن لملايين من الكائنات الحيَّةِ الدقيقة. في المياه السطحية، تتكوَّن العديد من هذه الكائنات الدقيقة بالتمثيل الضوئي، باستخدام ضوء الشمس كمصدرٍ رئيسي للطاقة. بل إن العوالق النباتية البحرية تُمثِّل حوالي ٥٠٪ من جميع عمليات التمثيل الضوئي على الأرض. والمثير للدهشة أنه على الرغم من أنها تلعب مثل هذا الدور الحاسم في دَورة الكربون العالمية، فما زِلنا لا نعرِف جميع اللاعبين في هذا المجتمع الميكروبي؛ وبالتأكيد لا نعرِف كلَّ التفاصيل حول أسلوب مَعيشتها.

من أكثر العوالِق النباتية البحرية وفرةً هو ميكروب مُتناهي الصِّغر يُدعى «بروكلوروكوكس». قبل عشرين سنة، لم يكن أحدٌ يَعرِف حتى بوجود الـ «بروكلوروكوكس»، حتى اكتشفتْه بيني تشيشولم وفريقها في معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا. والآن، نحن نعلم أن الـ «بروكلوروكوكس» مسئول عن حوالي خُمس عملية التمثيل الضوئي العالَمي. إنها ببساطة كائنات مُذهلة! وباستخدام الأدوات الحديثة في عِلم المحيطات، وعلم الجينوم، والكيمياء التحليلية، نتعرَّف على الكثير بشأن ما يحتاجه الـ «بروكلوروكوكس» وغيره من العوالق النباتية البحرية للنموِّ والازدهار. ومن تلك المتطلَّبات الرئيسية الحصول على الفلزات الانتقالية، مثل الحديد والكوبالت.

(١) الفلزات، والميكروبات البحرية، والمناخ

إنَّ تركيزات مُعظم الفلزات الانتقالية في المحيطات السطحية مُنخفضة على نحوٍ ملحوظ؛ لذا فإنَّ معرفة كيفية اكتساب الكائنات الدقيقة للفلزات التي تحتاج إليها يُشكِّل تحدِّيًا مُهمًّا لعلماء الكيمياء الحيوية غير العضوية. وقد ركَّزَت الكثير من الأبحاث حتى الآن على الحديد، وهو ليس أمرًا مُستغرَبًا. فالحديد مُكوِّن أساسي للكثير من البروتينات الفلزية، ويُستخدَم في نقل الإلكترونات والتنفُّس. كما أنه عنصر أساسي لإنزيمات الهيدروجينيز، وهي البروتينات التي تُحفِّز عملية فصل الهيدروجين إلى بروتونات وإلكترونات (وسنَذكر المزيد عن ذلك لاحقًا). إن الحديد مُهمٌّ لمجموعة كبيرة من العمليات البيولوجية، ولكن لا يُوجَد الكثير مِن الحديد في غالبية أجزاء المحيطات السطحية. فتركيزات الحديد تقَعُ في نطاق النانو مولار؛ بالمقارنة بالميكرو مولار والملِّي مولار لتركيزات النيتروجين والكربون. في الواقِع، إنَّ الحديد مادَّة غذائية مُفيدة في العديد من أجزاء المحيط؛ فإضافته تؤدِّي إلى نموِّ المزيد من العوالق النباتية. وشأنها شأن النباتات الخضراء على الأرض، تمتصُّ العوالق النباتية الطاقة من أشعَّة الشمس لتحويل غاز ثاني أكسيد الكربون والماء إلى أكسجين وكربوهيدرات، والتي يُمكن للنبات استخدامها بعد ذلك كوقود (في التنفُّس).

وقد أُشير إلى أن إحدى الطرق لاحتجاز الكميات الكبيرة من ثاني أكسيد الكربون الناتج عن احتراق الوقود الأحفوري هي تسميد المحيطات بالحديد، مِمَّا يتسبَّب في انتِشار وتكاثُر العوالق النباتية. في السيناريو المِثالي لعزْل الكربون على المدى الطويل، ستغرَق هذه العوالق في قاع المحيط، فتُزيل ثاني أكسيد الكربون المستخلَص من دورة

الكربون النشيطة. وقد أُجرِيَت تجارب واسِعة النطاق، شملت رحلات مُتعدِّدة لسفن أبحاث المحيطات وعشرات من عُلَماء المحيطات، لاختبار هذا المخطَّط في البحر، وتبيَّن أن إغراق أطنان الحديد في المحيط يؤدِّي بالفعل إلى تكاثُر العوالق النباتية على نحوٍ كبير بما يكفي لمشاهدته من الفضاء بواسطة أقمار مُراقبة الكلوروفيل. لكن فيما يتعلَّق باحتجاز الكربون، فقد أخفقَت هذه الخطة؛ إذ إنَّ زهرة العوالق النباتية قصيرة العمر، وتعيش فقط حتى يتمَّ استهلاك الحديد. علاوة على ذلك، لا تُزال العوالق النباتية من دورة الكربون؛ إذ تَتغذَّى عليها العوالق الحيوانية والحيوانات الكبيرة على الفور، ويُعاد الكربون المخزَّن مُؤقَّتًا إلى الغلاف الجوي.

ولكن ما تؤكِّد عليه هذه الدراسة هو: (١) مدى أهمية الفلزات النادرة مثل الحديد في بيولوجيا البيئة البحرية. (٢) مدى محدودية معرفتنا بالكيمياء البيولوجية غير العُضوية لهذه المحيطات وكذلك ظروفها البيئية. فثَمَّة الكثير من الأمور على الكيميائي الشاب التعامُل معها!

أنجيلا، لقد كانت دراسة قام بها أحد الكيميائيِّين في جامعة كاليفورنيا في سان دييجو، هي التي قدَّمت البيانات التي أظهرت أن مُستويات ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي آخِذة في الارتفاع. في عام ١٩٥٨، بدأ تشارلز ديفيد كيلينج، وهو عالم في معهد سكريبس لعلوم المحيطات بجامعة كاليفورنيا في سان دييجو، في قياس تركيزات غاز ثاني أكسيد الكربون في الهواء فوق القطب الجنوبي وفوق مونا لوا، في هاواي. وقد أجبرَتْه التخفيضات في الميزانية على وقْفِ قياسات القطب الجنوبي بعد بِضع سنوات، بينما استمرَّت القياسات في مونا لوا حتى يومِنا هذا. تُظهِر هذه البيانات بوضوح أن تركيز ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي آخِذ في الارتفاع، عامًا تلوَ الآخر. ويتَّضِح من خلال مُقارنة مع بيانات من فقاعات الهواء المحتبِسة في قلب الجليد أن مُستويات ثاني أكسيد الكربون لا تَرتفِع بسرعة فحسْب، بل إنها أيضًا أعلى بكثير مما كانت عليه في أي وقتٍ خلال الـ ٨٠٠ ألف سنة الماضية، وأن ثَمَّة ارتباطًا وثيقًا بين تركيز ثاني أكسيد الكربون والحرارة في الغلاف الجوي. لقد كان حرْق الوقود الأحفوري ذا تأثير هائل على البيئة العالمية.

حصل كيلينج على درجة الدكتوراه في الكيمياء الفيزيائية من جامعة نورث ويسترن، ثم عمِل باحثًا بعد الدكتوراه في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا في العلوم الجيولوجية. وقد تمكَّن في معهد كاليفورنيا، ثم في سكريبس فيما بعد، من دمج خلفيته في الكيمياء مع

حُبِّه للانطلاق والبحث الخارجي، مُبتكرًا أدواتٍ لإجراء هذه القياسات الكيميائية البيئية الشديدة الأهمية. وعلى غِرار كيلينج، عملتْ أجيال من المتخصِّصين في الكيمياء التحليلية وعلم المحيطات بِجدٍّ لتطوير أساليب بارعة لتحديد تركيزات الفلزات البحرية. ولا يزال المزيد والمزيد من البيانات الجيدة يُجمَع. والوقت الآن مُثير، يا أنجيلا، لتتخصَّصي في الكيمياء الحيوية غير العُضوية البحرية؛ إذ صار بالإمكان الآن الإجابة عن أسئلة لم يكُن لها إجابة في السابق. فمن الممكِن قياس تركيزات المعادن في البحر وربط تلك المستويات بالمجتمعات الميكروبية التي رُصِدت هناك. ومن خلال استخدام الملاحظات التي رصدَها علماء المحيطات على المستوى الميداني والمعمَلي، يُمكِن الآن للكيميائي الحيوي غير العُضوي أن يبدأ في استقصاء الآليات الجُزيئية لامتصاص الأيون الفلزي.

هذا هو نوع العمل البحثي الجاري في مُختبَر ماجيار في كلية بارنارد. لقد استخدمنا تسلسُل الجينوم للـ «بروكلوروكوكس» لتحديد البروتينات التي نتوقَّع أنها تُساهم في تنظيم عملية امتصاص الفلزات أو نقلها، مثل الكوبالت. ويَستخدِم فريق من الطلاب الجامعيِّين المَوهوبين تقنيات الأحياء الجُزيئية القياسية لصُنع كميات كبيرة من هذه البروتينات، والتوصُّل إلى طُرق لتنقيتِها، واستخدام مجموعةٍ مُتنوِّعة من التقنيات التحليلية والطَّيفية لدراسة ربط الفلزات. وبالتعاون مع ماك سايتو ومجموعته في معهد وودز هول لعلوم المحيطات، يُمكنُنا ربط دراستنا للتفاعُلات الفردية بين الفلز والبروتين والدراسات التي أُجرِيَت على الـ «بروكلوروكوكس» التي نمَتْ في المختبر في ظروفٍ بيئية مختلفة والدراسات الميدانية على الفلزات والميكروبات في البحر.

يُمكن أن تُساعدنا دراسة الكيمياء الحيوية غير العضوية للمحيطات في فهم تأثيرات تغيُّر المناخ على النُّظم البيئية، وربما تُساعدنا أيضًا في معرفة ما يجِب أن نفعله مع كل هذا الفائض لدَينا من ثاني أكسيد الكربون. وتُوجَد الكثير من الاكتشافات الأساسية التي لا يزال يَتعيَّن إجراؤها، والأدوات الجديدة في علم الجينوم والميكروبيولوجيا الجُزيئية من شأنها أن تُثير العديد من المشكلات الكيميائية المثيرة لدراستها!

(١-١) الطاقة

ثَمَّة جانب آخر لمشكلة المناخ التي يُفكِّر فيها الكيميائيون، يا أنجيلا، وهو كيف يُمكننا استبدال الوقود الأحفوري كمَصدرٍ رئيسي للطاقة في العالم.

أحد الاحتمالات هو الطاقة النووية. عندما قُدْتِ سيارتكِ إلى الطريق السريع ٥ في نهاية الأسبوع الماضي، عائدةً إلى سان دييجو من لوس أنجلوس، مررتِ بمحطة سان أونوفري للطاقة النووية. يُنتِج مُولِّدا سان أونوفري ١٫١ مليار واط من الطاقة؛ أيْ ١٫١ جيجاواط، وهو ما يَكفي لتوفير الكهرباء لـ ٢٫٨ مليون أسرة. في عام ٢٠٠١، استخدم العالَم ما يَقرُب من ١٤ تريليون واط. وقد أشار صديقنا في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا، نيت لويس، إلى أن تثبيت مُستويات ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي سيتطلَّب إنتاج أكثر من ١٠ تريليون واط «إضافية» من الطاقة المحايدة للكربون من الآن وحتى عام ٢٠٥٠. ولاستخدام الطاقة النووية لتوليد ١٠ تريليون واط إضافية، نحتاج إلى بناء مُفاعِل نووي جديد بحجم واحدٍ من مُولدَيْ سان أونوفري كلَّ يومٍ على مدى الخمسين عامًا القادمة! ربما كانت الطاقة النووية جُزءًا مُهمًّا من استراتيجية الطاقة الشاملة، يا أنجيلا، ولكنها لا تستطيع وحدَها حلَّ مشكلات الطاقة لدَينا. كذلك الحال بالنسبة إلى الرياح، والطاقة المائية، والوقود الحيوي، على الرغم من أنها جميعًا تستحقُّ الدراسة. فحجم المشكلة ببساطة كبير جدًّا.

إنَّ المورد الوحيد الذي لدَينا ويُمكنه، من حيث المبدأ، تلبية جميع احتياجاتنا هو الطاقة الشمسية؛ فما يَستهلِكه العالم كله على مدار العام يُعادل قدر الطاقة الشمسية التي تَسقُط على الأرض في ساعة! فإذا تمكَّنَّا من إيجاد طريقة لتسخير تلك الطاقة — بتكلفة زهيدة، وكفاءة، وعلى نطاق واسع للغاية — يُمكِننا حينئذٍ حلُّ أزمة الطاقة المتزايدة لدينا. ونأمُل أن يساعد ذلك في تحسين أزمة المناخ أيضًا.

نحن نَعرِف كيف نُولِّد الكهرباء من أشعة الشمس، ويُمكِنُنا القيام بذلك على نحوٍ فعَّال للغاية بواسطة ألواح السليكون الشمسية، وهي عبارة عن نُسَخ أكبر من الخلية الشمسية على آلتك الحاسِبة. يَعمل الكيميائيُّون (ومن بينهم عَمُّك في جامعة ولاية بورتلاند، كارل وامسر) وعلماء آخَرون بِجِدٍّ على تطوير أنواع جديدة من الخلايا الشمسية المستحثَّة بالصبغة لإنتاج الكهرباء، والتي قد تكون أرخصَ في إنتاجها واستخدامها.

هذه جهود مُهمَّة، ولكنها وحدَها ليست كافية. إحدى المشكلات المتعلِّقة بإنتاج الطاقة الشمسية، يا أنجيلا، أنَّ الأماكن الملائمة جُغرافيًّا لجمع الطاقة من الشمس (أو الرياح، فيما يتعلَّق بهذه المسألة) بعيدة عن التجمُّعات السكانية. فجمْعُ أشعة الشمس وتوليد الكهرباء في وسط وايومنج قد يُولِّد الكثير من الكهرباء، ولكن لا يُوجَد أحد هناك لاستخدامها! وبناء خطوط نقْل من وايومنج أو أريزونا لنقْل تلك الكهرباء إلى

المراكز الحضرية الرئيسية سيكون مُكلِّفًا للغاية. فمن أجل استبدال الطاقة الأحفورية على نطاقٍ واسع، سيكون من الضروري تحويل ضوء الشمس إلى وقودٍ كيماوي، وليس فقط إلى كهرباء، وبعد ذلك يُمكن نقل أنواع الوقود هذه حيثما تكون هناك حاجة إليها واستخدامها، سواء أكانت الشمس مُشرِقة أم لا!

وبالرغم من كلِّ شيء، فهذا ما تفعله الطبيعة بالفعل! عُودي بذاكرتك إلى العوالق النباتية في المياه قُبالة رصيف شاطئ سكريبس ... أو في نباتاتك المنزلية، أو الأشجار في الفناء الخلفي بمنزلك. تقوم الصبغات الخضراء (الكلوروفيل) في أوراق هذه النباتات، أو في العوالق النباتية، بجمع الطاقة من أشعة الشمس ونقلها إلى مجموعة كبيرة من البروتينات المعروفة باسم النظام الضوئي الثاني (شكل ١٧-٢). في النظام الضوئي الثاني، يُحفِّز المعقَّد المولِّد للأكسجين التفاعُل التالي:

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-.$$

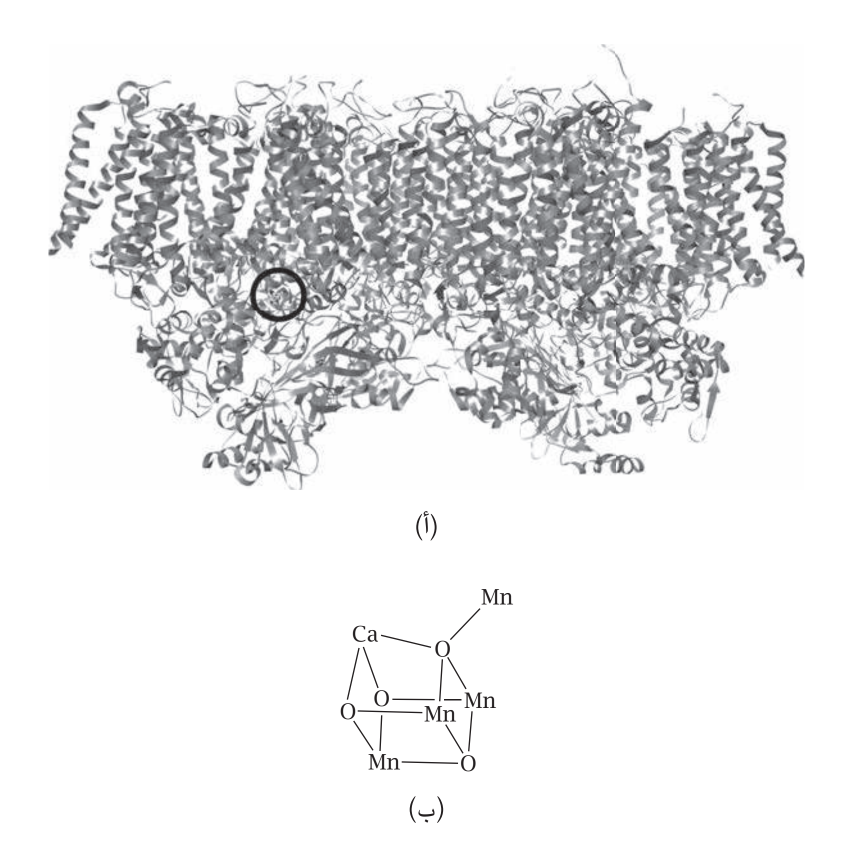
بعد ذلك تَستخدِم النباتات البروتونات والإلكترونات التي نتجَتْ في هذا التفاعُل لتحويل ثاني أكسيد الكربون إلى كربوهيدرات. بعبارةٍ أخرى، تُحوِّل النباتات الطاقة المستمدَّة من ضوء الشمس إلى وقودٍ كيميائي.

وللكيميائي هدف مُشابه، أَلَا وهو: استخدام ضوء الشمس لفصل الماء إلى هيدروجين وأكسجين لإنتاج الوقود. ومع ذلك، وعلى عكس النباتات، فإننا نُفضِّل أن نجعل جُزيئات الأكسجين والهيدروجين نواتِج لتفاعُلاتنا بدلًا من البروتونات:

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 2H_2.$$

نحن لا نرغب فقط في الحصول على مُضاعَفات تصنيع الكربوهيدرات في عملية إنتاجنا للوقود، بل نُفضِّل أيضًا أن ننتهيَ بوقودٍ لن يُنتِج ثاني أكسيد الكربون عند حرقِه. إنَّ حرْق جُزيء الهيدروجين في الهواء لإطلاق الطاقة هو ببساطةٍ العمَلية العكسية لتفاعُل فصل الماء؛ ومن ثَمَّ يكون الناتج الوحيد هو الماء النقي. (من الناحية العملية، من المرجَّح أن يتأكسَدَ جُزيء الهيدروجين الذي نُنتِجه في تفاعُل فصل الماء في خلية وقود عمَّا لو تمَّ حرقُه فِعليًّا؛ لكن في كِلتا الحالَتَين، فالماء هو ناتج الفضلات الوحيد!)

إذن ما التحديات؟ حسنًا، على الرغم من أننا نعرِف الآن الكثير عن آلية عمل التمثيل الضوئي، فلا يزال هناك الكثير مِمَّا لا نفهمه حول الآليات الجُزيئية لفصل الماء



شكل ١٧-٢: (أ) بنية النظام الضوئي الثاني بدرجة وضوح ٣٫٥ أنجستروم، كما حدَّدَه التصوير البلوري بالأشعة السينية (المصدر: كيه إن فيريرا، تي إم انفرسون، كيه مالوي، جيه باربر، إس إيواتا: بنية المركز الضوئي المولد للأكسجين. دورية ساينس، العدد ٣٠٣، عام ٢٠٠٤، ١٨٣١–١٨٣٨ (بنك بيانات البروتين: 1S5L)). المُعقَّد المُولِّد للأكسجين مُحاط باللون الأسود. (ب) نظرة أقرب إلى المعقَّد المولِّد للأكسجين، والذي يتكوَّن من ذرَّات المنجنيز والكالسيوم والأكسجين، مُرتَّبة في شكلٍ شِبهِ مُكعَّب.

بيولوجيًّا. المشكلة الأخرى مع فصل الماء بيولوجيًّا هي أنَّ كُلًّا من الأوراق والعوالق لها دَورات حياة قصيرة جدًّا؛ ومن ثَمَّ يُدمَّر جهاز التمثيل الضوئي ويُعاد بناؤه عدَّة مرَّات في

اليوم ... وهذا بالتأكيد شيء غير عملي لخليةٍ شمسية لسيارتك أو منزلك! ثَمَّة مُعضِلة أخرى هي تكلفة المواد الخام وتوافُرها. إذا أرَدْنا استبدال الوقود الشمسي بالوقود الأحفوري، فإن النطاق الذي يجِب علينا العمل عليه هائل! فالخلايا الشمسية المصنوعة من مواد نادِرة أو مُكلِّفة للغاية لن تحلَّ المشكلة العالمية، بغضِّ النظر عن مدى دِقَّةِ تصميمها أو مدى نجاحها. فالخلايا الشمسية الناجِحة المفتِّتة للمياه يجِب أن تكون مُصنَّعة من مواد رخيصة ومُتوافِرة بسهولة بحيث يُمكن إنتاجها واستخدامها على نطاقاتٍ واسِعة.

(٢) مصادر الإلهام البيولوجية والكيمياء غير العضوية

تُعَد طريقةُ فصلِ الطبيعة للماء نقطةً جيدة للبدء. يُسمَّى الجُزء من الورقة الخضراء الذي يحدُث فيه التمثيل الضوئي البلاستيدات الخضراء. تبدو هذه البلاستيدات الخضراء أشبَهَ بالبكتيريا الزَّرقاء، مِثل الـ «بروكلوروكوكس»، وتقوم بالوظيفة نفسها؛ ألَا وهي تحويل الطاقة من ضوء الشمس إلى وقود للخلية (ثمَّة بعض الأدِلَّة على أن البلاستيدات الخضراء قد تطوَّرَت مباشَرةً من البكتيريا الزرقاء).

في عام ١٩٨٥، قام إيلي جرينبوم في مُختبَر أوك ريدج الوطني في تينيسي بتغطية البلاستيدات الخضراء بالبلاتين. ومن المعروف منذُ أكثر من ٢٠٠ عام أنه يُمكِن استخدام البلاتين لفصل الماء إلى هيدروجين وأكسجين؛ ففي عام ١٨٠٠، أعلن الكيميائيان البريطانيان ويليام نيكلسون وأنطوني كارلايل عن فصل الماء إلى هيدروجين وأكسجين عن طريق التحليل الكهربائي، وذلك باستخدام الاختراع الجديد لأليساندرو فولتا، العمود الفلطائي. باستخدام البلاستيدات الخضراء المغطَّاة بالبلاتين، استطاع جرينبوم لأول مرة فصْلَ الماء بالطاقة المستمدَّة من أشعَّة الشمس، دون تحويل الطاقة الشمسية إلى الكهرباء أولًا. المشكلة في نظام جرينبوم هي المكوِّن البيولوجي؛ إذ تتحلَّل البلاستيدات الخضراء بسرعة كبيرة في ظلِّ الظروف القاسية لهذه التفاعُلات. وأوراق الشجر، كما ذكَرْنا من قبل، لديها ميزة إصلاح ذاتي لبنائها. وعند فصلها عن نبات ينمو، لا تستطيع البلاستيدات الخضراء إصلاح أنفسها وتتحوَّل سريعًا إلى طين.

من الممكن إنشاء خليةِ فصلٍ فعَّالة حقًّا لمكونات الماء لا يُستعان فيها بأيٍّ من أجزاء ورَقة النبات، وهو ما قام به جون تيرنر والكيميائيون والمهندسون في المختبَر الوطني للطاقة المتجدِّدة؛ إذ تَستخدِم خليتهم أشباهَ مُوصِّلات زرنيخيد الجاليوم (الذي يمتصُّ الضوء الضارِب إلى الحُمْرة) وفوسفيد الجاليوم والإنديوم (الذي يمتصُّ الضوء الضارِب

إلى الزُّرْقة)، وبواسطة هاتين المادتين، يُمكنهم استخدام مُعظم الطاقة الشمسية التي تسقُط على الخلية، ولا يَضيع الكثير منها كنفايات. ويَنقسِم الماء بواسطة حفَّاز بلاتيني؛ وهو يعمل على نحوٍ رائع، إلى جانب فاعليتِه المذهِلة!

ثمَّةَ ثلاث مشكلات تتعلَّق بهذه الخلية؛ أولًا: تكلفتُها الباهظة؛ إذ يُكلِّف تصنيعُها أكثرَ من ١٠٠٠٠ دولار لكلِّ سنتيمتر مُربع. ثانيًا: أنها تَستخدِم البلاتين، ولا يُوجَد ما يكفي من البلاتين على الأرض للعمل على النِّطاق الذي نحتاج إليه، وهي مشكلة أيضًا بالنسبة إلى نُظم جرينبوم ونيكلسون وكارلايل. وأخيرًا: فإن خلية المختبَر الوطني للطاقة المتجدِّدة غيرُ صديقةٍ للبيئة تمامًا؛ بالنظر إلى كون الزرنيخ مادة سامَّة للغاية. يجِب أن نفعل ما هو أفضل!

إنَّ ما تعلَّمه الكيميائيون من هذه الدراسات وغيرها الكثير هو تحويل انتباههم إلى العناصر التي تستخدمها الطبيعة، مثل: المنجنيز، والحديد، والنيكل، والكوبالت. فالمركب المولِّد للأكسجين في عملية التمثيل الضوئي هو عبارة عن مجموعةٍ من ذرَّات المَنجنيز (والأكسجين والكالسيوم). كما تحتوي جميع بروتينات الهيدروجينيز المعروفة، والمذكورة سابقًا، على الحديد، وبعضها يحتوي أيضًا على النيكل (شكل ١٧-٣). وهذه الفلزات مُتوافِرة في الأرض، وأكثر صداقةً للبيئة من الزرنيخ أو البلاتين.

إنَّ تطوير أنظمة حفَّازة جديدة وقوية تعمل بالطاقة الشمسية لفصل الماء باستخدام موادَّ موجودة بوفرةٍ في الأرض يُعدُّ — وسيظلُّ — واحدًا من أكبر التحدِّيات التي تُواجِه الكيمياء في القرن الحادي والعشرين. لا يزال هناك الكثير للقيام به!

(٢-١) إمداد الكوكب بالطاقة

نحنُ سُعداء أنه قد أُتيحت لكِ الفُرصة لمشاهدة بعض أعمال الخطوط الأمامية في هذا المجال في زيارتكِ الأخيرة إلى معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا. تتنامى قوة برنامج أبحاث الطاقة الشمسية «لإمداد الكوكب بالطاقة» التابِع لمركز الابتكار الكيميائي، والذي يضمُّ معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا والعديد من المؤسَّسات الأخرى، ويبذُل الكثير من العاملين في هذا البرنامج جهدًا كبيرًا في مجال العلوم الأساسية التي تهدُف إلى تطويرِ جهازٍ لفصل الماء يعمل بالمِقياس النانوي. يحتاج أي جهاز لفصل الماء إلى طريقة لجمع أشعة الشمس، كما يحتاج إلى جُزأين حَفزِيَّين؛ أحدُهما لإنتاج الهيدروجين، والآخَر لإنتاج الأكسجين. يجب فصل هذه الأجزاء الحفَّازة بعضها عن بعض في المكان، ربما عن طريق غِشاء

شكل ١٧-٣: المواقع النَّشِطة في كلٍّ بروتينات الهيدروجينيز المعروفة تَحتوي على الحديد، والكثير منها يحتوي على النيكل أيضًا.

كما هي الحال في البلاستيدات، بحيث لا يَتَّحِد الهيدروجين والأكسجين معًا من جديد على نحوٍ انفجاري! تعمل مجموعة نيت لويس في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا جاهدةً على تطوير موادَّ جديدة للغِشاء الفاصل بين الجانِبَين التحفيزيَّين للخلية وجهاز تجميع الضوء، وستكون قُضبان السليكون النانوية مُدمجة في الغشاء لجمع أشعَّة الشمس، وتَبرُز القضبان النانوية من كلا جانِبي الغِشاء، وستكون مُغلَّفة بحفَّازَيْن مُختلفَين. سيحتوي أحد جانبي الغِشاء على قُضبان نانوية ماصَّة للضوء الأزرق للتفاعُل مع عامل حفَّاز مُولِّد للأكسجين، وعندما يَنقسِم الماء ليُطلق الأكسجين، تتولَّد البروتونات والإلكترونات. أما الجانب الآخَر من الغشاء، فسوف يمتصُّ الضوء الأحمر، وسيجمع عاملٌ حفَّاز ثانٍ بين هذه البروتونات والإلكترونات لإنتاج جُزيء الهيدروجين.

(٢-٢) صُنع الهيدروجين

تُحرِز جيليان ديمبسي، وهي طالبة دراسات عُليا في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا، تقدُّمًا رائعًا في هذا المجال. كما ناقشْنا في وقتٍ سابق، نحن نُريد استخدام مواد مُتوافِرة

في الأرض، ولا نرغب في تحلُّل مواد حيوية مِثل البروتينات أو البلاستيدات الخضراء؛ فمُجرَّد مُحاكاة المراكز الفلزية في المواقع النشطة للبروتين هو شيء غير مُجدٍ؛ فالأنظمة البيولوجية، فيما يتعلَّق بالنشاط، لا تَعتمِد على وجود الفلزات فحسْب، بل تعتمد أيضًا على بقية البروتين المحيط بها.

طُوِّر الجُزيء الذي تدرُسُه جيليان في الأصل بواسطة «جيم إسبينسون» في ولاية أيوا في ثمانينيات القرن العشرين، وتمَّ تحسينُه على يدِ «زايل هو» عندما كان يُجري أبحاث ما بعد الدكتوراه مع جوناس بيترز في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا (وقد أصبح زايل الآن أستاذًا مُساعدًا في مدرسة التكنولوجيا المتعدِّدة بمدينة لوزان السويسرية). تعمل جيليان بجهدٍ جهيدٍ لتوضيح آلية إنتاج الهيدروجين عن طريق هذا الجُزيء، الذي يَحوي ذرَّة الكوبالت كمركزٍ له. وتتعلَّم من خلال تجارب تثبيط وَمِيض الليزر (الطريقة التي ابتكرَها جاي وينكلر في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا) ما إذا كان من الضروري أن يكون هناك مُعقَّدان من الكوبالت–الهيدريد يَصطدِمان لإطلاق جُزيء الهيدروجين، أو ما إذا كان بروتون واحدٌ يُمكنُه إزالة الهيدريد من مُعقَّد واحد من الكوبالت؛ هيدريد. والسؤال هو: هل تعمل ذرات الكوبالت بمُفردِها أم يَجِب أن تعمل في أزواج؟ إذا كانت تعمل في أزواج، فإن نظام الكوبالت الثُّنائي النواة المَربوط مثل النظام الذي قامت بتركيبه الطالبة كارولين فالديز من معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا، من شأنه أن يُساعِد على زيادة مُعدَّل التفاعُل. (ربما ستُتاح لك فُرصة للالتقاء بكارولين خلال زيارتك القادِمة، ويُمكنها إخبارك بالمزيد عمَّا تُحرِزه من تقدُّم!)

(٢-٣) صُنع الأكسجين

يُوجَد ما هو أصعب من الجانب المولِّد للهيدروجين في الخلية، وهو العامِل الحفَّاز المولِّد للأكسجين، الذي يعمل عليه الكيميائيان في معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا؛ دان نوسيرا، وكيت كومينز. يتمثَّل أحد التحدِّيات في هذا الشأن في ضرورة إزالة أربعة إلكترونات وأربعة بروتونات من جُزيئَي ماء لإنتاج جُزيء الأكسجين. وهذا أمر شديد الصعوبة! تُجري الطبيعة هذا التفاعُل باستخدام فلزات مُتعدِّدة؛ فالمعقَّد المولِّد للأكسجين في النظام الضوئي الثاني يَحتوي على أربع ذرَّات من المنجنيز وذرَّة من الكالسيوم؛ لذا فإزالة أربعة إلكترونات من جُزيئي ماء باستخدام أربعة أيونات فلزية (بواقع إلكترون واحد لكلِّ فلز) أسهل بكثيرٍ من استخلاص الأربعة من فلزٍّ واحد!

والخبر السارُّ هو أن ثَمَّة تقدُّمًا قد أُحرِز في برنامج أبحاث الطاقة الشمسية. وقد أعلنت مجموعة دان نوسيرا مؤخرًا عن مادة حفَّازة غير عُضوية واعدة للغاية تَعتمِد على الكوبالت، ويَعمل فريقه في معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا حاليًّا جاهدًا لاكتشاف كيفية عملها. وفي معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا، يتَّخِذ طالب الدراسات العُليا كايل لانكستر منهجًا من المحاكاة الحيوية، مُبتدِئًا بإنزيمٍ معروف بتحفيزه اختزال الإلكترونات الأربعة في جُزيء الأكسجين. وبما أن المواد الحفَّازة تعمل على تسريع مُعدَّلات التفاعُلات الأمامية والعكسية، يَعتقِد كايل أنه يُفترَض أن يكون بالإمكان توليد الأكسجين بدلًا من استهلاكه، من خلال بعض التعديل في نظام هذا الإنزيم. ويَكمُن التَّحدِّي في تعديل الإنزيم بحيث يعمل على جهد اختزال/أكسدة مُناسِب لأكسدة الماء. في الوقت نفسه، سيتعيَّن على كايل أن يَكتشِف المشتقَّات التي تُقلِّل من تحلُّل البروتين إلى أدنى حد. ما هو مؤكَّد هو أنه في هذه العملية، سيتعرَّف (ونتعرَّف نحن جميعًا) على الكثير عن أساسيات عمليات الاختزال والأكسدة المتعدِّدة الإلكترونات؛ الأمر الذي سيَسمح بتطويرِ موادَّ حفَّازةٍ أفضلَ لتوليد الأكسجين مع الوقت.

أنجيلا، نأمُل أن نكون قد استطعنا أن نُعطيَكِ لمحةً عن مشروعات البحوث الكيميائية المثيرة التي يُمكن تنفيذها في المجالات المتعلِّقة بالطاقة والمناخ. ثَمَّة الكثير لمعرفته، ويُمكنُكِ التأكُّد من أن الأبحاث الأساسية في هذه المجالات ستُقدِّم مُساهماتٍ هائلةً لصحة ورفاهية كوكبنا. آمُل أن تُفكِّري في الانضِمام إلينا في هذا الجهد!

مع أطيب التمنِّيات
جون وهاري

قراءات إضافية

Bertini, I.; Gray, H. B.; Stiefel, E. I.; Valentine, J. S. *Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity*, University Science Books, Sausal-ito, CA, 2007.

Butler, A. Acquisition and utilization of transition metal ions by marine organisms. *Science* 1998, *281*, 207–210.

Chisholm, S. W. The cells that rule the seas. *Scientific American* 2003, 52–53.

Goodstein, D. L. *Out of Gas: The End of the Age of Oil*, W. W. Norton, New York, 2004.

Gray, H. B. Powering the planet with solar fuel. *Nature Chemistry* 2009, *1*, 7.

Morel, F. M. M.; Price, N. G. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science* 2003, *300*, 944–947.


هنداوي